

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GREICI GUBERT

NANOPARTÍCULAS DE NITRETOS DE FERRO SINTETIZADAS  
USANDO ABLAÇÃO POR LASER DE UM ALVO DE FERRO  
IMERSO EM NITROGÊNIO LÍQUIDO

CURITIBA

2016

GREICI GUBERT

NANOPARTÍCULAS DE NITRETOS DE FERRO SINTETIZADAS  
USANDO ABLAÇÃO POR LASER DE UM ALVO DE FERRO  
IMERSO EM NITROGÊNIO LÍQUIDO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Homero Mosca Jr.

CURITIBA

2016

---

G921n

Gubert, Greici

Nanopartículas de nitretos de ferro sintetizadas usando ablação por laser de um alvo de ferro imerso em nitrogênio líquido/ Greici Gubert. – Curitiba, 2016.

77 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais \_ PIPE, 2016.

Orientador: Homero Mosca Jr. .

Bibliografia: p. 69-75.

1. Nitretos. 2. Ferro. 3. Nanopartículas. 4. Magnetismo. 5. Superfícies (Sólidos). I. Universidade Federal do Paraná. II. Mosca Jr., Homero. III. Título.

CDD: 620.5

---




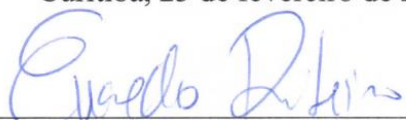
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE  
Setor de Tecnologia

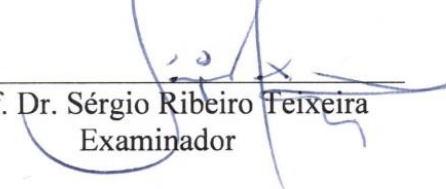
**RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**


Aos vinte e três dias do mês de fevereiro de 2016, no Auditório 2 da Engenharia Química - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. César Augusto Dartora, vice-coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a trecentésima sétima defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr. (UFPR), Evaldo Ribeiro (UFPR), Sérgio Ribeiro Teixeira (IF-UFRGS). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **GREICI GUBERT** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“NANOPARTÍCULAS DE NITRETO DE FERRO SINTERIZADAS USANDO ABLAÇÃO POR LASER DE UM ALVO DE FERRO IMERSO EM NITROGÊNIO LIQUIDO.”** Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 23 de fevereiro de 2016.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr.  
Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Evaldo Ribeiro  
Examinador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira  
Examinador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. César Augusto Dartora  
Vice-Coordenador do PIPE

Dedico aos meus pais Neli e Paulo.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., por sua ilustre orientação, pela confiança referente ao presente trabalho, pela presença em todas as etapas desenvolvidas e pela paciência.

Aos meus colegas de laboratório Daiene, Ana, Itamar, Alex, Gabriela, Rafaela, Ronei, Nicholas, Leonardo (Bacon) e à nossa intrusa predileta, Deize. Além das inúmeras contribuições para este trabalho, agradeço pela amizade e por tornarem meus dias felizes na presença de vocês, meus queridos.

Aos demais professores dos laboratórios LANSEN e LSI, Prof. Dr. Varalda, Prof. Dr. Ismael e Prof. Dr. Wido. Agradeço a todas as sugestões e discussões a respeito deste trabalho.

Aos meus colegas de mestrado e amigos, Katherin e Leonardo, pela companhia, pelos estudos e pelas conversas engraçadas no RU e nos intervalos.

Ao meu namorado Vinicius que sempre foi um companheiro querido e incentivador do meu estudo e trabalho.

Aos meus colegas da pensão, casa 4, por se tornarem meus amigos de todas as horas. Pelos almoços, conversas e risadas, tornando até as piores situações que enfrentamos nesta casa em comédia.

À minha irmã Priscila que sempre foi meu braço direito, dando-me bons exemplos, desafiando-me a ser uma pessoa melhor com suas críticas.

À minha enorme família Gubert e Matttana.

Ao querido lar em Augusto Pestana, Granja União, meu eterno refúgio, por sempre recompor minhas energias. Às flores, aos queridos cachorros Sansão, Dalila, Fofa e ao Bobinho, que há pouco nos deixou.

Aos meus pais Paulo, Neli e ao nosso grandioso Deus, por todo apoio durante estes dois anos de mestrado e pelo amor de vocês.

## RESUMO

Nesse trabalho descrevemos a síntese de nanopartículas de nitreto de ferro usando a técnica ablação a laser de um alvo de ferro imerso em nitrogênio líquido utilizando um laser Nd: YAG com comprimentos de onda de 1064 nm. As amostras foram coletadas sobre uma folha de ouro e armazenadas em suspensão em água e álcool isopropílico, sendo caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão, espalhamento dinâmico de luz, espectroscopia de fotoelétrons de raios X e magnetometria de amostra vibrante. As nanopartículas apresentaram uma razão atômica média de  $N / Fe = 0,54$  e magnetização de saturação da ordem de 510 emu/g à temperatura ambiente. De acordo com as análises de difração de elétrons por área selecionada evidencia-se a formação de esferoides nano-cristalinos e amorfos de  $Fe_4N$ . Observou-se distribuição de tamanho tipo bimodal com diâmetros médios em torno de 60 nm a 800 nm. Adicionalmente, a ablação a laser levou à produção de nanoestruturas elipsoidais amorfas de  $Fe_2N$  e de placas planas cristalinas de  $Fe_{16}N_2$  com espessura nanométrica e tamanhos micrométricos. Os nossos resultados indicam que a técnica de ablação a laser é uma rota de síntese simples e plenamente adequada aos padrões de sustentabilidade pela ausência de resíduos para a obtenção de nanopartículas de nitreto de ferro com elevada magnetização de saturação à temperatura ambiente.

Palavras chave: nitretos de ferro, nanopartículas, magnetismo, ablação a laser.

## ABSTRACT

Iron nitride nanoparticles were prepared by laser ablation of an iron target immersed in liquid nitrogen using a Nd: YAG laser with wavelength at 1064 nm. Synthesized nanoparticles were collected on a gold blade and stored in suspension in water and isopropyl alcohol, being characterized by transmission electron microscopy, dynamic light scattering, X-ray photoelectron spectroscopy, and vibrating sample magnetometry techniques. The synthesized particles show an average atomic ratio of  $N/Fe = 0.54$  and saturation magnetization as high as 510 emu/g. Selected area electron diffraction analyses reveal the formation of crystalline and amorphous nanospheroids of  $Fe_4N$  with average diameters ranging from 60 nm to 800 nm. Additionally, lenticular nanostructures of amorphous  $Fe_2N$  and flat platelets of crystalline  $Fe_{16}N_2$  with nanometer thickness and micrometric length sizes were also observed. Our results indicate that laser ablation in liquid nitrogen is a single step method compatible with high stands of sustainability to obtain iron nitride nanoparticles with high saturation magnetization at room temperature.

Keywords: iron nitrides, nanoparticles, magnetism, laser ablation.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1- Monodomínio de uma nanopartícula elipsoidal, com anisotropia uniaxial, girando a partir da sua direção original de magnetização sob a ação de um campo magnético [12,13].....	15
FIGURA 1.2- Desenho esquemático da energia térmica em função da magnetização de nanopartículas magnéticas com alinhamentos de spin diferentes, mostrando o comportamento ferromagnético de uma partícula grande (superior) e o estado superparamagnético de uma partícula pequena (inferior) [14].....	16
FIGURA 1.3- Curvas de histerese de uma partícula esférica de monodomínio para diferentes ângulos entre os eixos de anisotropia e o campo externo conforme o modelo de Stoner-Wohlfarth. Considere o momento magnético $m = M/MS$ e o campo aplicado $h = H/HK$ [13].....	18
FIGURA 1.4- Esta imagem mostra em (a) o comportamento ferromagnético (FM) para partículas grandes $\geq 100$ nm e em (b) o comportamento superparamagnético (SPM) de partículas pequenas. A coercividade e remanência decrescem com a diminuição do tamanho das partículas nos ciclos de histerese em (a) e tornam-se nulas em (b) [15].....	18
FIGURA 1.5- Curvas de momento versus temperatura segundo o protocolo ZFC, FC de nanopartículas de $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> extraída da referência [16].....	19
FIGURA 1.6- Diagrama de fase completo de nitretos de ferro. Extraído da referência [22].....	22
FIGURA 1.7- Padrão de difração de Raios X de um filme de $\alpha''$ -Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub> com espessura 1 $\mu$ m, depositado por <i>sputtering</i> [28].....	23
FIGURA 1.8- Estrutura cristalina do $\alpha''$ -Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub> (bct) [30].....	24
FIGURA 1.9- Célula unitária do a) ferro na fase $\gamma$ -Fe e b) do ferro nitretado na fase $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N.....	25
FIGURA 1.10- Estrutura cristalina da fase $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N com a identificação dos três diferentes sítios de Fe (FeI, FeII-A, FeII-B) e do sítio do N [32].....	26
FIGURA 2.1- Tabela periódica contendo a gama de NMs em princípio disponíveis para LASiS. Os materiais destacados em vermelho indicam elementos dos compostos que se obtêm por LASiS [20].....	29

FIGURA 2.2- Esboço das principais etapas da LASiS (para mais detalhes, veja o texto). As setas indicam que, mediante o aumento da distância a partir do ponto de laser, a temperatura (T), a pressão (P) e a concentração do material sujeito à ablação ( $C_M$ ) diminuem, enquanto que a concentração da suspensão ( $C_S$ ) aumenta [20].	30
FIGURA 2.3- Esboço ilustrativo da pluma de plasma seguida pela onda de choque em LASiS. As quatro combinações das espécies líquida e metálica são identificadas devido à diferença de temperatura, pressão e composição. * Indica os estados excitados e / ou ionizados [37].	31
FIGURA 2.4 Imagem de SEM ( <i>scanning electron microscope</i> ) referente a um alvo de platina pós ablação a laser (1064 nm, 9 ns e 11 J cm <sup>-2</sup> ). Compreensão dos processos de ebulição explosivo (crateras profundas) e vaporização [39].	32
FIGURA 2.5- Exemplos interessantes de NPs produzidas por LASiS: (a) nano-esferas ocas de Fe <sub>19</sub> Ni <sub>81</sub> de 248 nm [20]. (b) cubos de Ag <sub>2</sub> O [40]. (c) estruturas semelhantes a flores de hidróxido de zinco / sulfato de dodecilo [40].	33
FIGURA 2.6- Esquema da síntese de nanopartículas.	34
FIGURA 2.7- Imagem detalhada da região de ablação das NPs.	34
FIGURA 2.8- Princípio de detecção básico do VSM [44].	36
FIGURA 2.9- Diagrama básico de um espectrômetro de fotoelétrons excitados. Adaptado da referência [47].	38
FIGURA 2.10- Medida da intensidade da luz espalhada por um ângulo $\theta$ [51].	40
FIGURA 2.11- Diagrama esquemático do caminho percorrido pelo feixe de elétrons após colidir com a amostra em TEM [57].	42
FIGURA 2.12- Geometria da difração de elétrons e definição do comprimento da câmera, $L$ . O comprimento de onda do elétron é $\lambda$ , e a constante da câmera é $\lambda L$ [58].	44
FIGURA 3.1- (a) e (c) Imagens TEM e (b) padrão SAED da amostra A na região da imagem (a).	46
FIGURA 3.2- Histograma determinado a partir da medida de DLS para a amostra A. Partículas em suspensão em água bidestilada (1 mL).	47

FIGURA 3.3- Espectros de XPS dos níveis de caroço (a) Fe 2p e (b) N 1s. A seta vertical indica a posição de uma estrutura de satélite entre componentes espectrais de Fe 2p no caso de formação de óxidos.....	48
FIGURA 3.4- (a) (b) e (c) Imagens TEM de três regiões distintas e (d) padrão SAED da amostra B da região (c).....	50
FIGURA 3.5- Histograma determinado a partir da medida de DLS para a amostra B. Partículas em suspensão em água bidestilada (1 mL).....	51
FIGURA 3.6- (a) e (c) Imagens TEM e (b) e (d) padrão SAED característicos da amostra C.....	52
FIGURA 3.7- (a) Imagem TEM e (b) padrão SAED da amostra D.....	53
FIGURA 3.8- (a) Imagem TEM e (b) padrão SAED da amostra D.....	55
FIGURA 3.9- Histereses magnéticas nas temperaturas de 10 K, 150 K e 300 K para a amostra A.....	57
FIGURA 3.10- Histereses magnéticas nas temperaturas de 10 K, 100 K e 300 K para a amostra B.....	58
FIGURA 3.11- Curva ZFC resultante do processo de resfriamento da amostra A a campo inicialmente nulo.....	59
FIGURA 3.12- Curva ZFC resultante do processo de resfriamento da amostra B a campo inicialmente nulo.....	59
FIGURA 3.13- Ajuste de Langevin referente à amostra A.....	62
FIGURA 3.14- Ajuste de Langevin referente à amostra B.....	62
FIGURA 3.15- Esquema ilustrativo da relação entre coercividade e o raio de nanopartículas segundo a referência [74]. Quando o tamanho da partícula é reduzido, a coercividade aumenta para um máximo, e, em seguida, diminui para zero como mostrado.....	65

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

NPs – nanopartículas

$H$  – campo magnético

$M$  – magnetização

$K_{eff}$  – anisotropia efetiva

$K_s$  – anisotropia de superfície

$K_v$  – anisotropia de volume

$\tau$  – tempo de relaxação

$\tau_0$  – tempo característico próprio do material

$K$  – constante de anisotropia efetiva

$M_s$  – magnetização de saturação

$M_R$  – remanência

$H_C$  – campo coercivo

$T_B$  – temperatura de bloqueio

ZFC – *zero field cooling*

FC – *field cooling*

$L(x)$  – função de Langevin

Fe – ferro

N – nitrogênio

LASiS – laser ablation synthesis in liquid solution

$Fe_xN_y$  – nitreto de ferro de uma fase genérica

$\alpha$ -Fe – ferrita

$\gamma$ -Fe – austenita

$\gamma'$ Fe<sub>4</sub>N – nitreto de ferro do tipo Fe<sub>4</sub>N com estrutura cúbica de face centrada

$\alpha''$ Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> – nitreto de ferro do tipo Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> com estrutura tetragonal de corpo centrado

$B_s$  – polarização magnética

NMs – nanomateriais

$C_M$  – concentração do material

$C_S$  – concentração de superfícies

ns – nanosegundos

$h$  – constante de Planck

$\nu$  – frequência de radiação

KE – energia cinética

$\phi$  – função trabalho

DLS – dynamic light scattering

$I(t)$  – intensidade da luz dispersa

$D_T$  – coeficiente de difusão

TEM – transmission 26léctron microscopy

SAED – selected 26léc 26léctron diffraction

$L$  – “comprimento da câmara”

$E_s$  – energia do fóton emitido

$E_L$  – energia do fóton incidente

$\Delta E_R$  – energia perdida pelo fóton

$\omega_v$  – frequência de vibração das moléculas

$\hbar$  – constante de Planck reduzida

SERS – surface-enhanced Raman spectroscopy

$\rho_n$  – densidade média da fase sólida

$\rho_l$  – densidade média da fase líquida

$\rho$  – densidade da solução.

$M_s$  – magnetização de saturação das nanopartículas

$M_n$  – magnetização de saturação da solução contendo as nanopartículas

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
1.1	NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	14
1.2	MÉTODOS DE PRODUÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	20
1.3	NITRETOS DE FERRO.....	21
1.4	OBJETIVOS E METODOLOGIA.....	27
<b>2</b>	<b>MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>28</b>
2.1	PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS.....	28
2.1.1	A técnica LASiS.....	28
2.1.2	Síntese de nanopartículas deste trabalho.....	33
2.1.3	Preparação das amostras.....	35
2.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	35
2.2.1	Magnetometria.....	35
2.2.2	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS).....	37
2.2.3	Espectroscopia de absorção UV-Vis.....	39
2.2.4	Espalhamento dinâmico de luz.....	39
2.2.5	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	41
2.2.6	Difração de elétrons por área selecionada.....	42
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>45</b>
3.1	CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA.....	45
3.2	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA.....	56
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>67</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>69</b>
	<b>APÊNDICE: MANUSCRITO SUBMETIDO AO JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS (2015).....</b>	<b>76</b>

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Os materiais magnéticos nanocristalinos podem ser policristais monofásicos ou multifásicos [1]. Devido à baixa dimensionalidade e interação entre os componentes, as nanopartículas (NPs) podem apresentar propriedades novas e superiores às observadas no material macroscópico correspondente [1-3].

As propriedades físico-químicas, magnéticas, mecânicas e biomédicas, intrínsecas das NPs magnéticas, atraíram pesquisadores de diversas áreas como da física, biologia, química, geologia, engenharia e medicina [3]. Dentre as aplicações para estes materiais evidenciam-se aquelas relacionadas à produção de sensores, células solares, discos de gravação, materiais biomédicos (hipertermia), carreadores de fármacos, ímãs permanentes e catalisadores [3-6].

A faixa de tamanho das NPs magnéticas, particular de cada material, é de extrema importância para a determinação das suas propriedades físicas [7]. Por exemplo, os momentos magnéticos e a energia de anisotropia magnética por átomo são normalmente maiores em pequenos aglomerados metálicos, do que as observadas em materiais maciços. Na gravação magnética, por exemplo, um *bit* corresponde a uma pequena área ou volume de material ferromagnético, sendo desejada uma estrutura uniforme com um momento magnético elevado e estável no mais amplo intervalo de temperatura [8]. Dessa forma, partículas em escala nanométrica derivadas de metais de transição e intermetálicos de terras raras são de grande interesse tecnológico.

Entretanto, abaixo de um certo tamanho ( $\leq 100$  nm de diâmetro [9]) à temperatura ambiente, é energeticamente favorável para uma partícula esférica tornar-se um monodomínio magnético [8]. Essas NPs apresentam elevados momentos magnéticos sujeitos a flutuações térmicas que podem reverter

facilmente sua direção. Dessa forma, uma partícula magnética de dezenas de nanômetros irá exibir efeitos de relaxação térmica que tendem a reduzir a força coerciva do material. Quando a coercividade for nula, então as partículas pertencerão ao estado chamado superparamagnético [10]. Neste caso, as flutuações térmicas são fortes o suficiente para desmagnetizar espontaneamente um conjunto previamente saturado de partículas [9].

Se campos magnéticos intensos forem aplicados às partículas monodomínio, observa-se a livre rotação da magnetização. Por exemplo, a magnetização de uma nanopartícula elipsoidal monodomínio da Fig. 1.1 gira da sua direção original, eixo de fácil magnetização, sob a ação do campo  $H$ . À medida que a intensidade de  $H$  aumenta, o vetor magnetização gira para uma direção que forma um ângulo  $\phi$  com a direção original [11,12].

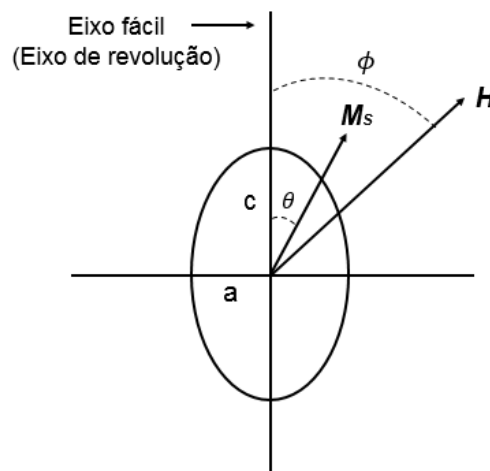


FIGURA 1.1- Monodomínio de uma nanopartícula elipsoidal, com anisotropia uniaxial, girando a partir da sua direção original de magnetização sob a ação de um campo magnético [12,13].

No caso de partículas esféricas pequenas com diâmetro  $d$  a anisotropia magnética efetiva pode ser expressa como [13]

$$K_{eff} = K_V + \frac{S}{V}K_S = K_V + \frac{6}{d}K_S, \quad (1)$$

onde  $S = \pi d^2$  e  $V = \pi d^3/6$  são a superfície e o volume da partícula, respectivamente.  $K_S$  é a contribuição da anisotropia de superfície e  $K_V$  refere-se



à anisotropia de volume  $K_V$  que inclui as anisotropias magnetocristalina, magnetoestrictiva e de forma.

Para partículas uniaxiais de um único domínio isolado com interações insignificantes, onde  $k_B T > KV$ , a lei de Arrhenius-Neel fornece o tempo de relaxação do momento magnético no campo zero [13]:

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/k_B T), \quad (2)$$

onde  $\tau_0 \sim 10^{-10} \text{ s}$  é o tempo característico próprio do material,  $KV$  é a energia livre (sendo  $K$  a constante de anisotropia efetiva) e  $k_B T$  é a energia térmica da partícula. Diante disso, a direção de magnetização da partícula oscilará entre dois mínimos de energia  $\theta = 0$  e  $\theta = \pi$ , em um tempo de relaxação  $\tau$ , correspondente à magnetização paralela ou anti-paralela do eixo fácil, como mostra na Fig. 1.2 [13].

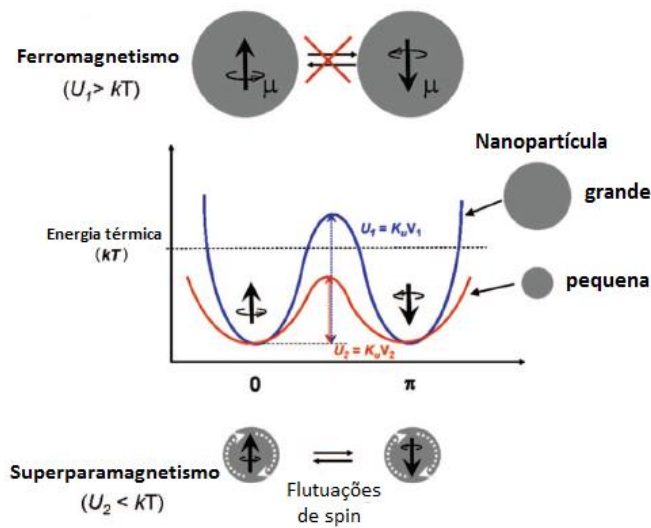


FIGURA 1.2- Desenho esquemático da energia térmica em função da direção da magnetização de nanopartículas magnéticas com alinhamentos de spin diferentes, mostrando o comportamento ferromagnético de uma partícula grande (superior) e o estado superparamagnético de uma partícula pequena (inferior) [13].

Quando a nanopartícula é submetida a baixas temperaturas as flutuações decaem e o tempo de relaxação  $\tau$  aumenta. Este efeito faz com que o sistema pareça estático já que  $\tau$  é maior que o tempo da medida experimental  $\tau_m$ . Por

outro lado, se o tempo de relaxação atingir o tempo de medição, a partícula passa a ser bloqueada e ocorre a transição do comportamento ferromagnético para o superparamagnético em uma temperatura de bloqueio  $T_B$ . Resolvendo a Eq. 2 para  $T_B$  obtém-se [13]:

$$T_B \approx KV/k_B \ln(\tau_m/\tau_0). \quad (3)$$

A partir da Eq. 3 é clara a dependência do tempo de relaxação com o volume e temperatura da partícula. Deve-se ainda salientar que esta equação é válida para partículas individuais ou em sistemas de partículas não interagentes com os mesmos tamanhos e anisotropias [13].

A reversão da magnetização em  $T_B$  para partículas de um único domínio completamente bloqueado foi examinada por Stoner e Wohlfarth (SW). O modelo de SW descreve as curvas de magnetização para um agregado de partículas de monodomínios com anisotropias uniaxiais, ou de forma ou ainda magnetocristalina. A convenção de ângulos usados na expressão de energia livre magnética do modelo de SW está representada na Fig. 1.1. Com base nisso, a parte relevante da densidade de energia livre do sistema pode então ser escrita em termos da densidade energia anisotrópica [13],

$$E = K \sin^2 \theta - \mu_0 H M_S \cos(\phi - \theta). \quad (4)$$

Resolvendo as equações que emergem da minimização de  $E$  no que diz respeito aos ângulos  $\phi$  e  $\theta$ , verifica-se na Fig. 1.3 que a histerese é retangular para o caso em que o campo magnético seja paralelo ( $\phi = 0$ ) ou antiparalelo ( $\phi = 180^\circ$ ) ao eixo fácil, enquanto que o campo de anisotropia é  $H_K = 2K/M_S$  ( $M_S$  = magnetização de saturação). Por outro lado, quando o campo magnético é perpendicular ao eixo fácil ( $\phi = 90^\circ$ ) nenhuma histerese é encontrada no modelo SW [13].

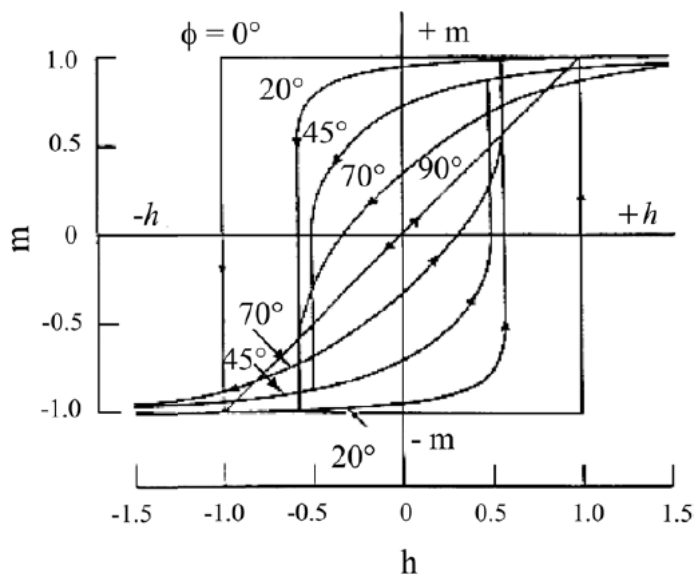


FIGURA 1.3- Curvas de histerese de uma partícula esférica de monodomínio para diferentes ângulos entre os eixos de anisotropia e o campo externo conforme o modelo de Stoner-Wohlfarth. Considere o momento magnético  $m = M/M_S$  e o campo aplicado  $h = H/H_K$  [13].

A magnetização para o campo zero é chamada magnetização remanente (ou remanência,  $M_r$ ) [8,12]. Em sistemas superparamagnéticos de partículas pequenas não há coercividade ou remanência, mas como vimos anteriormente existe uma temperatura de bloqueio  $T_B$  abaixo da qual a ordem ferromagnética aparece [15].

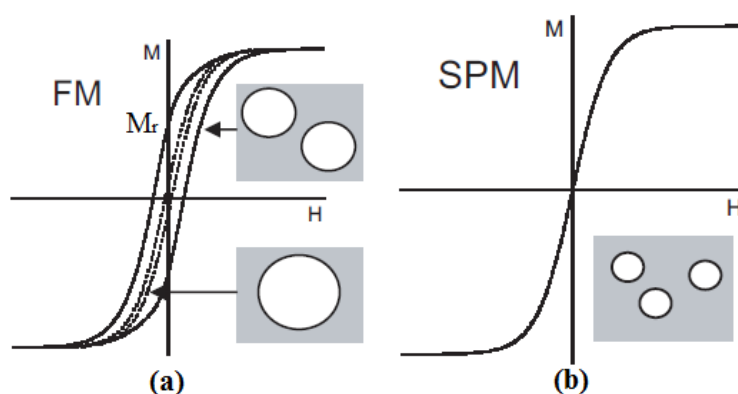


FIGURA 1.4- Esta imagem mostra em (a) o comportamento ferromagnético (FM) para partículas grandes  $\geq 100$  nm e em (b) o comportamento superparamagnético (SPM) de partículas pequenas. A coercividade e remanência decrescem com a diminuição do tamanho das partículas nos ciclos de histerese em (a) e tornam-se nulas em (b) [15].

A Figura 1.5 ilustra um dos principais requisitos do efeito de reversibilidade magnética, em que a temperatura de bloqueamento é determinada através da medição da magnetização em função da temperatura. Neste processo a amostra é submetida ao resfriamento em campo nulo (ZFC / *zero field cooling*), seguida pelo estado FC (*field cooling*), onde o resfriamento ocorre a um campo diferente de zero. O máximo das curvas ZFC na Fig. 1.5 indica a temperatura de bloqueio. Abaixo da temperatura de bloqueio, decrescem os efeitos da energia térmica e a ordem ferromagnética é estabelecida dentro de um tempo característico de medida que depende de mecanismos de relaxação [8].

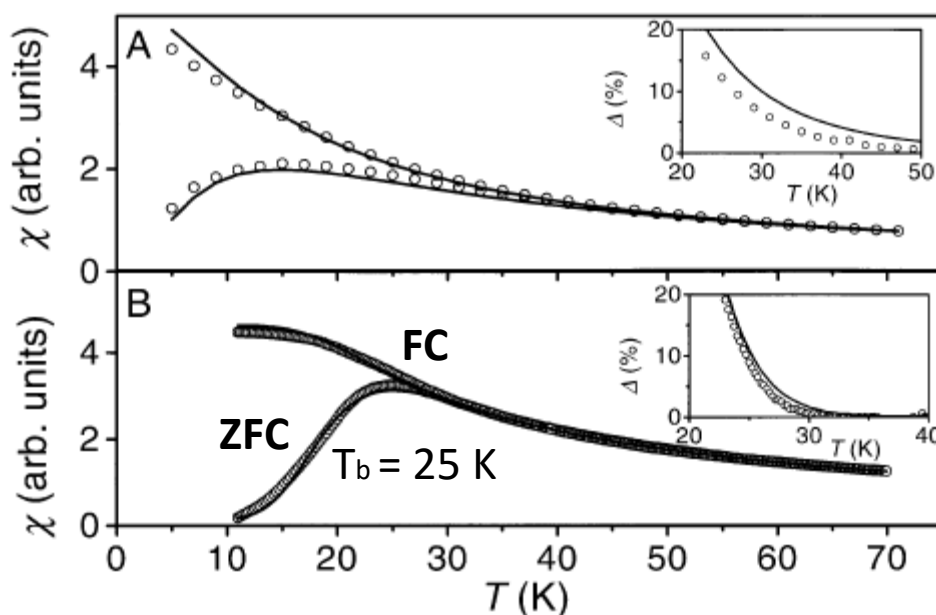


FIGURA 1.5- Curvas de momento versus temperatura segundo o protocolo ZFC, FC de nanopartículas de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extraída da referência [16].

Além disso, há outra forma de verificarmos a evidência de um sistema superparamagnético. Quando a razão  $M/M_s$  das partículas estiver em função da variável  $H/T$  e resultar em curvas superpostas (curvas de Langevin) às medidas experimentais então este conjunto de partículas se comporta como um SPM ideal [17].

Conforme descrito anteriormente, nos sistemas superparamagnéticos os momentos magnéticos efetivos são muito elevados, alcançando  $10^5$  magnetons de Bohr, por exemplo, e por essa razão sua magnetização é descrita por um modelo clássico como o de Langevin [12]. A função de Langevin,  $L(x)$ , descreve o comportamento magnético de pequenas partículas (monodomínios) formadas por agregados de átomos e é representada por [17]

$$L(x) = \frac{M}{M_s} = \coth x - \frac{1}{x} \quad e \quad x = \frac{m_o(\mu_o H)}{k_B T} \quad (5)$$

onde  $\mu_o$  é a permeabilidade magnética do vácuo ( $4\pi \times 10^{-7} \text{NA}^{-2}$ ),  $m_o$  é o momento representativo de uma partícula média da distribuição, cujo modelo permite adotar qualquer direção em relação ao campo  $H$  de dipolo magnético de uma partícula e  $k_B T$  é a energia térmica do sistema. Do ajuste de Langevin obtem-se o valor de  $m_o$  e a partir de  $m_o = M_p \times V$  podemos determinar o tamanho médio de uma partícula representativa do sistema [17].

O entendimento do estado superparamagnético, dos mecanismos de relaxação e das contribuições de anisotropia magnetocristalina e de superfície abrem oportunidades para o desenvolvimento de novos materiais para armazenamento de informações de alta densidade [10]. As nanopartículas de nitretos de ferro, devido à sua magnetização de saturação e temperatura de Curie elevadas, são boas candidatas a diversas aplicações tecnológicas.

## 1.2 MÉTODOS DE PRODUÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

Em geral, as NPs são sintetizadas e estabilizadas por meios químicos ou físicos. Os métodos químicos para fabricação de nanopartículas metálicas geralmente envolvem produtos químicos tóxicos, o que pode ser prejudicial para o meio ambiente. Embora estes métodos consigam produzir com sucesso nanopartículas, eles são caros e exigem a utilização de estabilizadores para proteger as nanopartículas contra a aglomeração [18]. A principal desvantagem desse processo é a presença de contaminantes na superfície das NPs, o que

pode ser problemático quando a atividade da superfície é necessária para aplicações referentes a catálise e a biomedicina [19]. Em contraste, os métodos físicos não envolvem produtos químicos tóxicos, são normalmente rápidos [18] e permitem obter partículas com diâmetro preestabelecido, as quais podem ser depositadas em materiais de suporte ou incorporadas em nanoestruturas e microssistemas magnéticos [1].

Dentre os métodos físicos, a técnica LASiS (*Laser ablation synthesis in liquid solution*) é uma alternativa inovadora, de baixo custo, rápida e de fácil operação para a geração de NPs. Além disso, a técnica é compatível com os doze princípios da “*green chemistry*”, já que não necessita de produtos químicos e não gera resíduos. Conforme será melhor descrito no item 2.1, em LASiS, os nanomateriais são obtidos através de pulsos do laser com foco em um alvo imerso numa solução líquida [20].

### 1.3 NITRETOS DE FERRO

O primeiro diagrama de fases de nitretos de ferro foi descrito por Jack em 1951. Desde então, esforços foram destinados à síntese de novas fases e estudo das propriedades dos  $\text{Fe}_x\text{N}_y$  [21].

Recentemente, um novo diagrama proposto por Marchie [22], estendeu-se a baixas temperaturas (ver figura 1.6). A maioria das fases deste diagrama foram experimentalmente confirmadas e sintetizadas nas suas fases puras ou em misturas de fases.

Dentre os nitretos de ferro, as fases  $\text{Fe}_4\text{N}$  e  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  destacam-se pelas suas excelentes propriedades magnéticas que incluem: alta magnetização de saturação e baixa coercividade, além de boa resistência mecânica à corrosão e ao desgaste. Dessa forma, são materiais promissores para várias aplicações, como por exemplo, na indústria de alta densidade de gravação magnética [23-25]. Além disso, os nitretos de ferro não são tóxicos, apresentam abundância natural [26] e baixo custo.

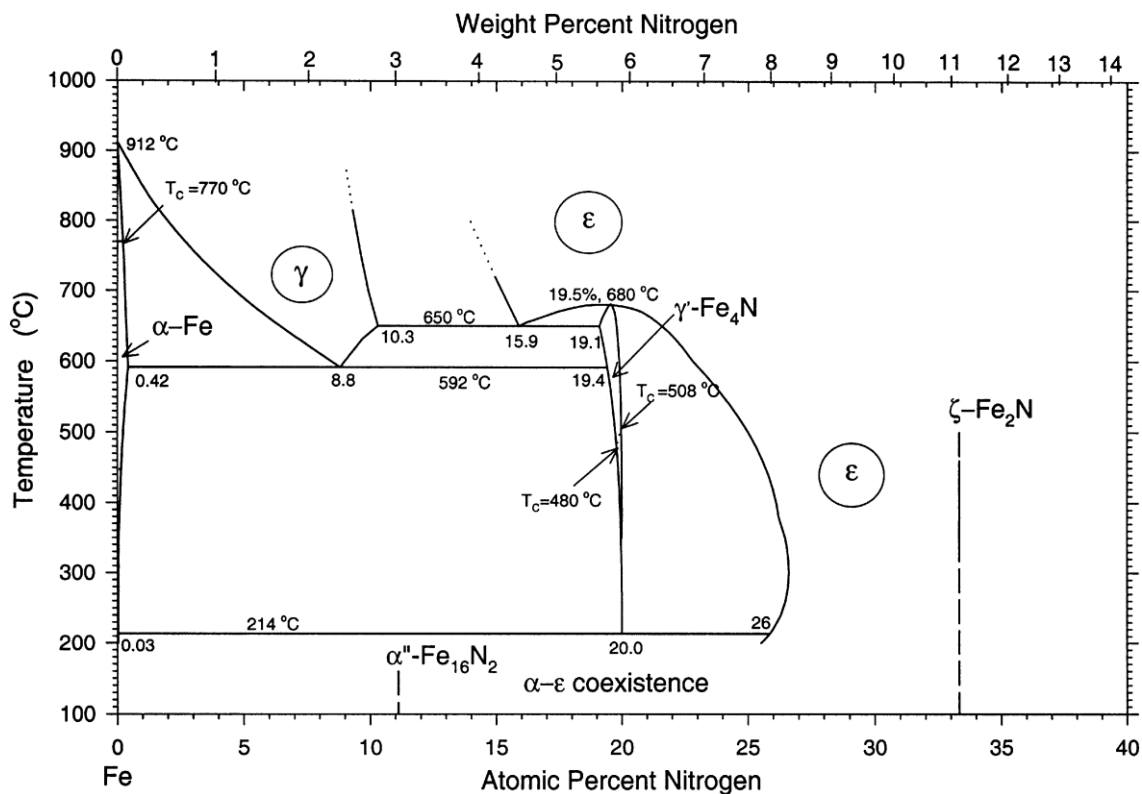


FIGURA 1.6- Diagrama de fase completo de nitretos de ferro. Extraído da referência [22].

O  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> foi descoberto e caracterizado estruturalmente em 1951, mas suas propriedades magnéticas permaneceram inexploradas até 1972, quando Kim e Takahashi [27] produziram filmes finos com a presença desse nitreto de ferro pela técnica de evaporação. Alguns filmes atingiram uma polarização magnética ( $B_s$ ) de 2,64 T correspondendo a um momento médio de 2,9  $\mu_B$  por átomo de Fe. A magnetização de saturação desta fase foi estimada, por Kim e Takahashi, em 2.83 T, que é cerca de 30% maior do que do  $\alpha$ -Fe (2.16 T a 20° C) [28]. Esta descoberta inspirou muitas atividades recentes, já que os filmes produzidos por diversas técnicas e sobre diferentes substratos têm mostrado resultados variáveis (ver tabela 1) [27,28].

TABELA 1- Propriedades magnéticas de filmes finos extraída da referência [27], onde  $B_s$  é a polarização magnética e  $\mu_B$  é o momento magnético médio.

Método	$B_s$ (T)	$\mu_B$ por átomo de Fe
(1) Sputtering	$2.76 \pm 0.13$	$2.9 \pm 0.2$
(2) Implantação iônica de N	2.40	2.5
(3) Epitaxia de feixe molecular	$2.9 \pm 0.1$	$3.2 \pm 0.1$
(4) (i) Sputtering	2.0	
(ii) Plasma	2.2	

Em 2003, Abdellateef e colaboradores [28] cresceram amostras de  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> sobre substratos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pela técnica de *sputtering*. De acordo com a análise de difração de Raios X da Fig. 1.7, a estrutura cristalina foi estabilizada nas amostras depositadas, independentemente das espessuras e dos fluxos de nitrogênio utilizados, mesmo quando a espessura do filme foi alterada de 1 para 7  $\mu$ m. Em relação ao padrão de difração dos filmes espessos (6 e 7 mm) os autores também observaram um único pico de difração predominante associado à reflexão de Bragg do plano cristalino (112), o que indica a deposição de um filme espesso altamente texturizado [28].

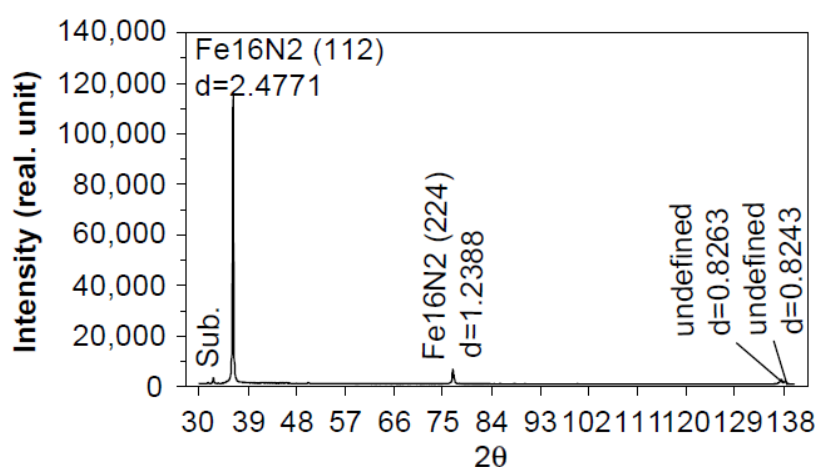


FIGURA 1.7- Padrão de difração de Raios X de um filme de  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> com espessura 1  $\mu$ m, depositado por *sputtering* [28].



Surpreendentemente, as análises das propriedades magnéticas desses filmes de  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> mostram momentos magnéticos baixos para amostras magnetizadas sob campos magnéticos de até 10 kOe. Foram relatados valores de magnetização de saturação da ordem de 0.1 e 0.3 T, dependendo da espessura do filme [28]. Esse resultado contradiz outros resultados experimentais e cálculos teóricos, os quais indicam que a magnetização de saturação da fase  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> varia entre 2.4 T e 3,2 T (10 kG = 1 T) [29]. Portanto, a literatura mostra a existência de uma controvérsia tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. Um dos problemas importantes na obtenção de uma resposta clara sobre o valor de magnetização de saturação do  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> é a falta de evidência incontestável da presença de uma fase cristalina única e pura desse tipo de material [29].

Conforme mostra a Fig. 1.8, a fase  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> têm estrutura tetragonal de corpo centrado (bct) e apresenta átomos de N regularmente ordenados [29]. Nessa ilustração são indicados os sítios ocupados pelos átomos de nitrogênio e a presença de três sítios cristalinos de Fe distintos do ponto de vista de coordenação química [30].

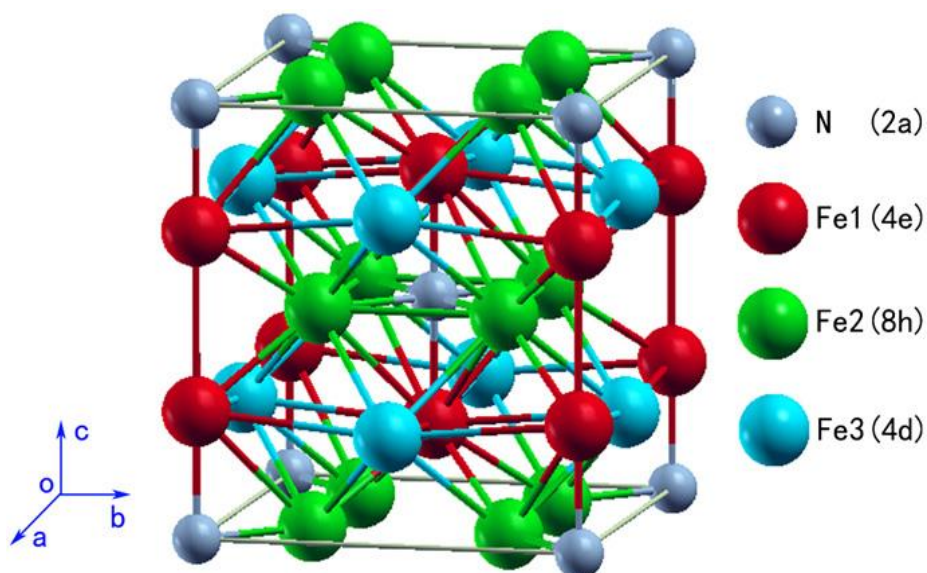


FIGURA 1.8- Estrutura cristalina do  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (bct) [30].

Portanto, existem quatro diferentes sítios em uma célula unitária de  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, e as posições atômicas são para o N, 2a (0,0,0), o Fe1, 4e (0,0, z), o Fe2, 8h (x, x, 0) e para o Fe3, 4d (0,0.5,0.25), em que x e z são chamadas de coordenadas internas. Assim, a estrutura Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> é definida pelas constantes de rede a, c, e as posições atômicas internas x e z [30,31].

Em 1951, o  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> foi proposto como uma fase intermediária precipitada na transição da fase martensítica nitrogenada para a fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N [27]. Embora essa transição de fase seja classificada como relativamente estável no diagrama Fe-N e a estrutura unitária da fase  $\alpha''$  seja a célula tetragonal de corpo centrado da fase  $\gamma'$  expandida e distorcida, a obtenção do  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> em fase única permanece um desafio até os dias atuais.

Diferentemente da fase  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, a fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N é mais simples do ponto de vista atômico, cujas ligações de Fe-N são combinadas com as de Fe-Fe [32]. O ferromagneto  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N apresenta propriedades magnéticas de grande interesse pois mesmo possuindo uma estrutura cúbica contém 20% de N, tem alta polarização de spin em sua densidade de estado (DOS) no nível de Fermi, é estável em temperaturas até 400° C [32,33]. Além disso, recentemente, o fenômeno de magnetorresistência anisotrópica (MR) foi identificada em filmes epitaxiais de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N [33].

Descoberta em 1930, a estrutura da fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N é cúbica (Fig 1.9(b)) contém dois sítios cristalográficos diferentes de Fe: átomos de ferro ocupando as posições dos cantos (Fe<sub>I</sub>) e átomos de Fe ocupando posições centro-face (Fe<sub>II</sub>) (ver Fig. 1.10) [32].

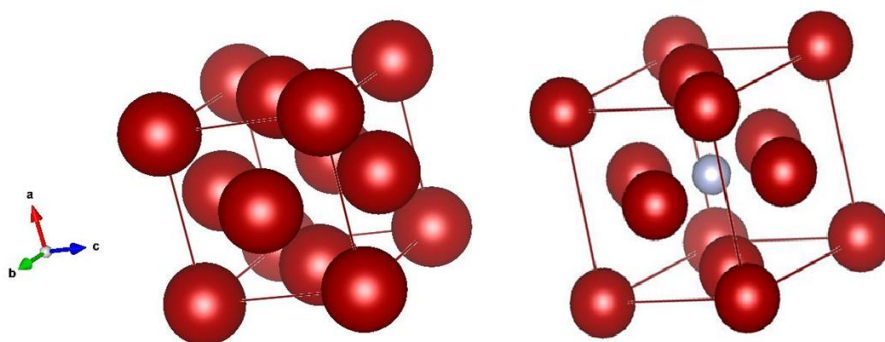


FIGURA 1.9- Célula unitária do a) ferro na fase  $\gamma$ -Fe e b) do ferro nitretado na fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

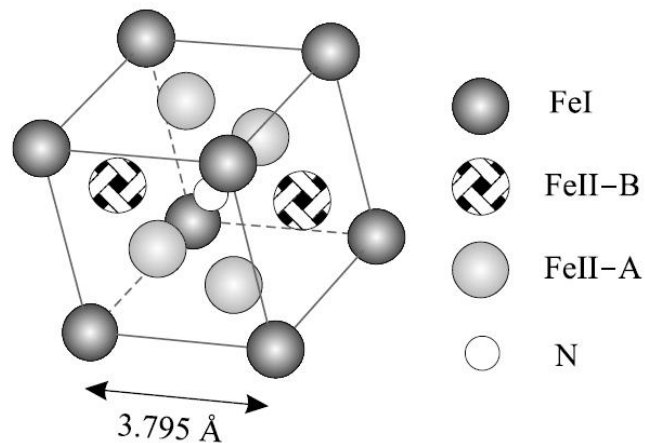


FIGURA 1.10- Estrutura cristalina da fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N com a identificação dos três diferentes sítios de Fe (FeI, FeII-A, FeII-B) e do sítio do N [32].

A fabricação de nanoestruturas com a fase única de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N é fundamental para a sua aplicação prática nos campos da spintrônica, pois a coexistência de fases tende a reduzir a polarização magnética dos filmes [33]. De forma análoga, a preparação de amostras Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> é geralmente não-estequiométrica com a presença de defeitos, como vacâncias de nitrogênio. Esses defeitos ocorrem em amostras na forma de filme fino ou de pó. Recentemente, um grupo de pesquisa japonês sintetizou pela primeira vez, com sucesso, pó de Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> com uma pureza de 91%. O chamado produto de energia máxima  $(BH)_{\max}$  medida foi de 100 MGOe (796 kJ/m<sup>3</sup>). Comparativamente, esse valor é 30 % mais elevado do que o obtido para ímãs sinterizados de neodímio - ferro - boro (Nd - Fe - B). Este resultado oferece uma nova rota científica e comercial para o desenvolvimento de materiais magnéticos sem quaisquer elementos de terras raras, para a utilização em ímãs permanentes, sensores e transdutores magnéticos [30].

Nesse contexto, temos que a síntese de nitretos de ferro na forma *bulk* e de filme são muito importantes [31]. Da mesma forma, estabilizar as fases ordenadas destes materiais em regime nanométrico ainda é um desafio.

## 1.4 OBJETIVOS E METODOLOGIA

Neste trabalho temos como objetivos fabricar amostras de nanopartículas de ferro nitretado nas fases  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> e/ou  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Para isso, utilizamos o método físico LASiS (*Laser Ablation Synthesis in Solution*). Através desta técnica, operamos com a incidência do feixe de laser no alvo de ferro imerso em nitrogênio líquido, sendo as nanopartículas coletadas junto ao alvo de ferro após a evaporação do nitrogênio líquido.

Além disso, buscamos caracterizar todas as amostras produzidas magneticamente usando um magnetômetro de amostra vibrante (PPMS Evercool II). Essas amostras tiveram ainda suas propriedades eletrônicas e microquímicas analisadas através de espectroscopia de fotoelétrons estimulados por Raios X. A distribuição de tamanho das nanopartículas foi analisada pela técnica de DLS (Dynamic Light Scattering), sendo complementada a análise usando-se medidas de magnetização no protocolo chamado ZFC-FC, que permitiu a determinação da constante de anisotropia magnética efetiva das nanopartículas.

Fora do ambiente de laboratórios LANSEN-LSI realizamos experimentos de microscopia eletrônica de transmissão junto ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. Essas técnicas complementaram o estudo permitindo a identificação dos nitretos e suas fases, além da morfologia e estrutura cristalina das amostras.

## 2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 2.1 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras estudadas neste trabalho são nanopartículas de nitretos de ferro ( $\text{Fe}_x\text{N}_y$ ) produzidas por um laser Nd-YAG no infravermelho. A síntese dessas NPs deu-se através da ablação a laser em meio líquido (LASiS) de um alvo de ferro (Fe) com pureza de 99,95 % submerso em nitrogênio (N) líquido. Esta técnica e os parâmetros utilizados neste trabalho serão discutidos nas Seções 2.1.1, 2.1.2 e 2.1.3.

#### 2.1.1 A técnica LASiS

Há menos de duas décadas atrás, a ablação a laser foi pela primeira vez aplicada em meio líquido (LASiS), a fim de gerar uma suspensão coloidal de nanopartículas. Desde então, a LASiS tornou-se um importante método de crescimento de NPs metálicas, semicondutoras, e até mesmo poliméricas. Esta técnica é um pouco diferente das outras abordagens de ablação a laser, que operam em ambientes de vácuo ou gasosos. O meio líquido não só fornece alguns parâmetros de controle eficazes para a fabricação, mas também afeta significativamente na morfologia e na microestrutura dos produtos [34]. Além disso, ela oferece uma abordagem única para síntese de nanopartículas de metais e soluções líquidas diferentes (ver Fig. 2.1), com uma variação mínima nos parâmetros do processo [20].

Os primeiros estudos em LASiS referiram-se a dois principais temas: i) a preparação de nanopartículas através de ablação a laser em alvos metálicos (principalmente nobres) e ii) na modificação do tamanho e forma das NPs. Nos últimos cinco anos, além da síntese convencional dessas nanoestruturas, surgiu

uma tendência em fabricar maiores concentrações de NPs, com novas morfologias, microestruturas e fases, o que torna possível explorar propriedades e aplicações inovadoras para novos produtos [34].

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
*			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

FIGURA 2.1- Tabela periódica contendo a gama de NMs em princípio disponíveis para LASiS. Os materiais destacados em vermelho indicam elementos dos compostos que se obtêm por LASiS [20].

A síntese de nanopartículas por LASiS inicia-se na superfície do material (Figs. 2.2 e 2.3), onde o pulso do laser incidente penetra dentro de uma certa profundidade. Esta dimensão é dependente do comprimento de onda, duração do pulso e da fluência do laser, e do índice de refração do material do alvo. Tipicamente o comprimento de penetração encontra-se na gama de 10 nm. O forte campo elétrico gerado pela luz do laser é suficiente para remover elétrons a partir do volume de penetração no alvo. Os elétrons livres que oscilam dentro do campo eletromagnético colidem com os átomos do material do alvo, transferindo, assim, energia para a rede. A superfície irradiada é então aquecida e vaporizada.

Numa fluência de laser suficientemente elevada, o material é convertido para a forma de plasma, ou pluma de plasma, o qual contém várias fases

energéticas incluindo átomos, moléculas, elétrons, íons, aglomerados, partículas e glóbulos fundidos. Por conseguinte, possui algumas características únicas tais como alta temperatura, alta pressão, e alta densidade (Fig. 2.3) [20,34]. Note que este estado termodinâmico é obviamente favorável para a formação das fases metaestáveis que se encontram na região de alta temperatura e de alta pressão no diagrama de fase do equilíbrio termodinâmico [35].

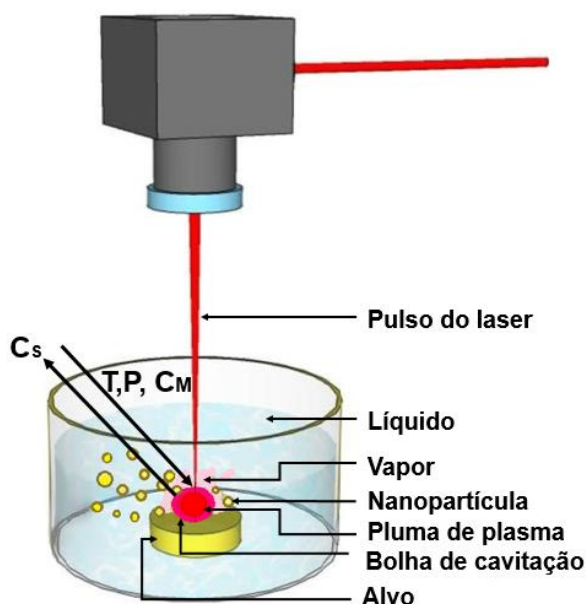


FIGURA 2.2- Esboço das principais etapas da LASiS (para mais detalhes, veja o texto). As setas indicam que, mediante o aumento da distância a partir do ponto de laser, a temperatura ( $T$ ), a pressão ( $P$ ) e a concentração do material sujeito à ablação ( $C_M$ ) diminuem, enquanto que a concentração da suspensão ( $C_S$ ) aumenta [20].

Durante a sua formação, a pluma de plasma sofre uma expansão adiabática a uma velocidade supersônica criando uma onda de choque sob o líquido circundante, o qual contém o material sujeito a ablação (Fig 2.3) [35]. Neste processo, a pluma de plasma se resfria rapidamente e libera energia para a solução líquida e para o alvo. Este fenômeno gera uma bolha de cavitação, que se expande no líquido e, em seguida, desaparece numa escala de tempo da ordem de centenas de microssegundos, por emissão de uma segunda onda de

choque [20]. A ejeção e nucleação do material do alvo começa após o colapso da bolha de cavitação [36].

Podemos identificar quatro parâmetros principais em LASiS cujos perfis, no tempo e no espaço, determinam a fase e estrutura de NPs finais: temperatura ( $T$ ), a pressão ( $P$ ), a concentração do material ablado ( $C_M$ ) e a concentração da suspensão ( $C_s$ ). No entanto, ablação por laser em líquidos é um método de crescimento de material relativamente novo, e os mecanismos envolvidos na nucleação, transição de fase, e crescimento de nanocristais neste âmbito ainda não foram compreendidos [20].

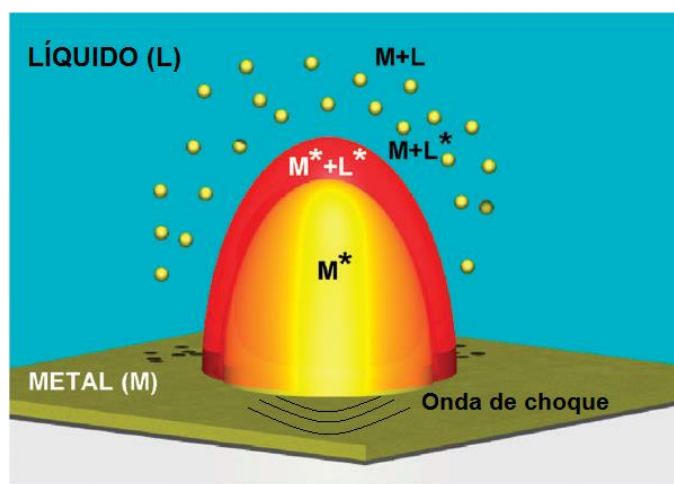


FIGURA 2.3- Esboço ilustrativo da pluma de plasma seguida pela onda de choque em LASiS. As quatro combinações das espécies líquida e metálica são identificadas devido à diferença de temperatura, pressão e composição. \* Indica os estados excitados e / ou ionizados [37].

No caso de nanopartículas metálicas obtidas por LASiS, dois mecanismos de síntese são sugeridos. O primeiro consiste em um processo de ebulição explosivo em que as partículas são originadas de um rápido superaquecimento da matéria sólida até a temperatura crítica do estado termodinâmico [38]. O segundo, já descrito, refere-se à nucleação e ao crescimento das nanopartículas devido ao resfriamento e à supersaturação da pluma de plasma. Ainda que os dois mecanismos ocorram simultaneamente em LASiS, a fluência, a duração do pulso e comprimento de onda do laser são fatores que determinam qual é o



regime dominante. Diante disso, para um laser com maior fluência, pulsos de até  $10^{-7}$  s e comprimentos de onda inferiores o processo de ebulição explosivo será mais favorável [38]. Este mecanismo geralmente origina partículas com uma ampla distribuição de tamanho ou, quando acontece juntamente com o mecanismo de vaporização, gera distribuições de tamanhos bimodais das nanopartículas, já que os dois mecanismos originam partículas com tamanho médio diferente [38].

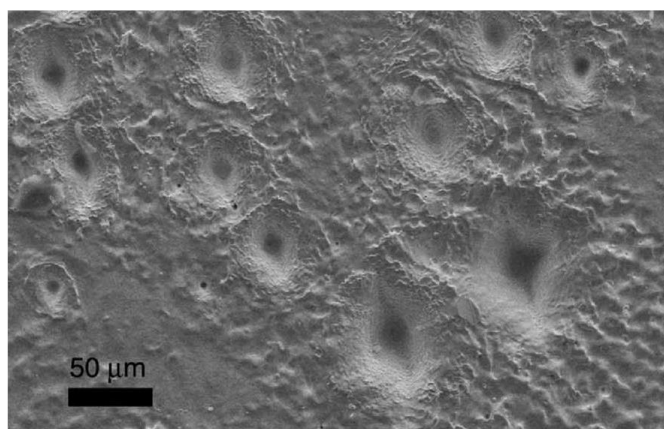


FIGURA 2.4 Imagem de SEM (*scanning electron microscope*) referente a um alvo de platina pós ablação a laser (1064 nm, 9 ns e  $11 \text{ J cm}^{-2}$ ). Compreensão dos processos de ebulição explosivo (crateras profundas) e vaporização [39].

Acredita-se que a presença de defeitos ou impurezas, com forte absorção, em pontos localizados na superfície do alvo, também favoreçam o processo explosivo, o que leva a formação de crateras pontuais nesta superfície (Fig. 2.4) [39]. Por outro lado, o mecanismo de vaporização é dominante na área irradiada pelo laser [38].

Os produtos da ablação de uma superfície metálica em meio líquido são geralmente esferas sólidas. No entanto, já foram observadas outras morfologias, tais como partículas ocas (Fig. 2.4(a)), cubos (Fig. 2.4(b)), barras, tubos, discos, placas, flores (Fig. 2.4(c)), folhas, e até estruturas mais complexas. Entre estas micro / nano-estruturas, algumas foram fabricadas com o auxílio de fatores externos, por exemplo um campo elétrico, enquanto outras foram formadas

diretamente por LASiS. No caso de partículas não esféricas, a presença de estruturas cristalinas e surfactantes no líquido podem afetar fortemente as morfologias. As partículas podem apresentar algumas facetas cristalinas para diminuir a energia livre da superfície, e os surfactantes podem adsorver seletivamente a certas facetas, o que impede o crescimento de cristais nas direções relacionadas, resultando em estruturas complexas [40].

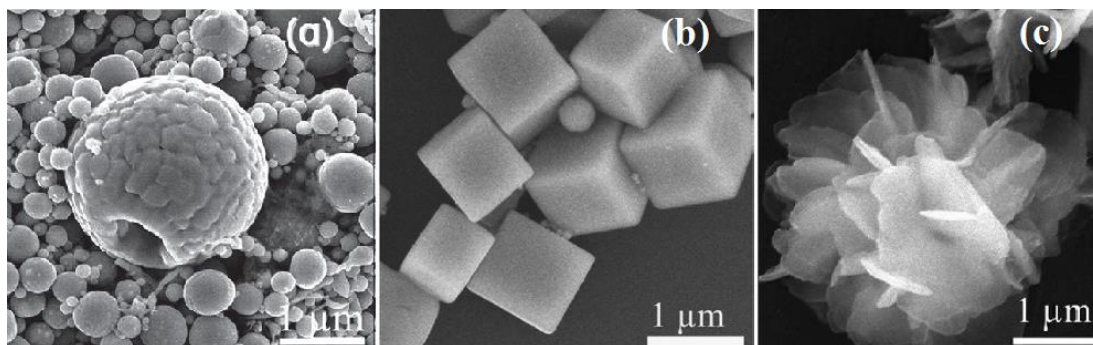


FIGURA 2.5- Exemplos interessantes de NPs produzidas por LASiS: (a) nano-esferas ocas de  $\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{81}$  de 248 nm [20]. (b) cubos de  $\text{Ag}_2\text{O}$  [40]. (c) estruturas semelhantes a flores de hidróxido de zinco / sulfato de dodecilo [40].

### 2.1.2 Síntese de nanopartículas deste trabalho

Neste trabalho, utilizamos o laser Nd: YAG (Quantronix, modelo 117) na síntese das nanopartículas de nitretos de ferro por LASiS. O alvo de ferro (*Williams Advanced Materials*) imerso em nitrogênio líquido recebeu pulsos de radiação do laser a cada 200 ns no harmônico fundamental (1064 nm), com taxas de repetição de 1.5 kHz. Após guiar-se por diversos espelhos, o feixe de luz foi focalizado por uma lente de 5 cm de distância focal até atingir o alvo (Fig. 2.6). Este processo ocorreu por 60 min, cuja a energia máxima por pulso era de 3 mJ com fluência aproximada de  $75 \text{ J/cm}^2$ . Durante este período, a superfície do material massivo manteve-se imersa por uma camada de 4-7 mm de nitrogênio

líquido. Ao todo foram realizadas quatro sínteses em dias diferentes, mas submetidas ao mesmo processo de crescimento.

Conforme as Figs. 2.6 e 2.7, um recipiente de isopor foi apoiado sobre uma plataforma móvel para adiar a evaporação do nitrogênio líquido e facilitar o manuseio. A movimentação do alvo através da plataforma foi realizada a fim de intensificar a síntese e não danificar a superfície do alvo ao deixar o feixe de luz incidir em uma só região da superfície. Desta forma, a ablação tornou-se mais uniforme e houve um melhor aproveitamento do alvo.

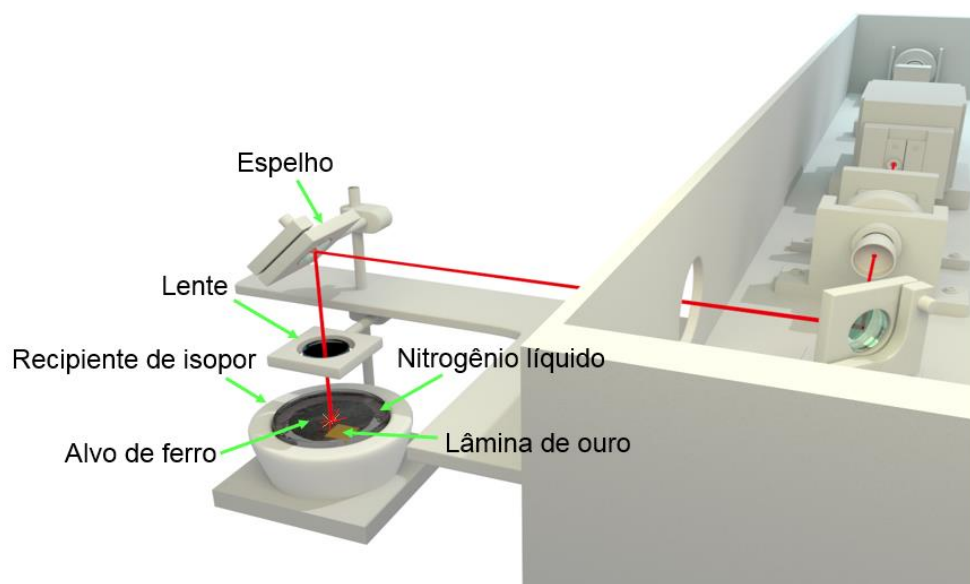


FIGURA 2.6- Esquema da síntese de nanopartículas.

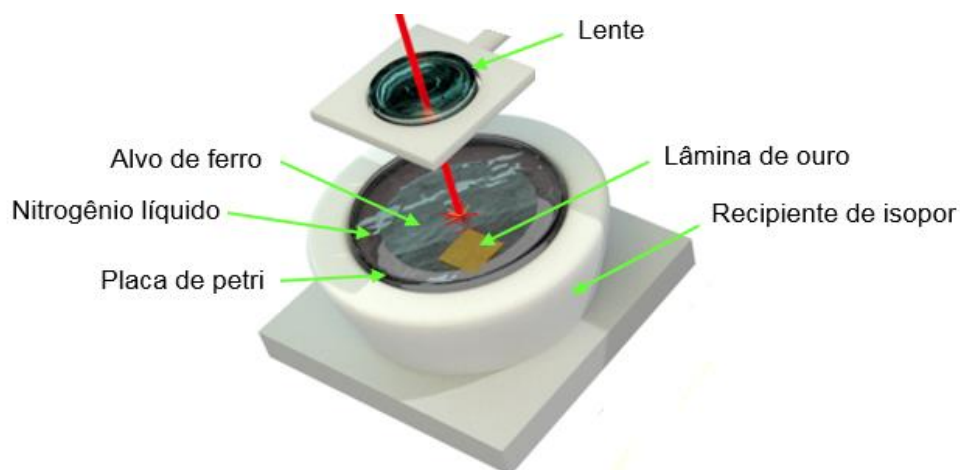


FIGURA 2.7- Imagem detalhada da região de ablação das NPs.

### 2.1.3 Preparação das amostras

Após o crescimento das partículas em nitrogênio líquido sob as condições descritas na seção 2.1.2, preparamos as amostras em suspensão em líquido de duas maneiras. Nas três primeiras sínteses, as nanopartículas de nitreto de ferro foram colocadas em suspensão em 3 mL de água bidestilada. Neste caso, o alvo de ferro que continha em sua superfície as nanopartículas foi colocado em um ultrassom por 10 minutos com 3 mL de água bidestilada. Já para a última síntese realizada, apenas enxaguamos o alvo com 3 mL de álcool isopropílico.

Além disso, a lâmina de ouro (ver Figs. 2.6 e 2.7) que se manteve próxima a zona de ablação durante o tempo irradiação do laser serviu-nos como substrato na primeira síntese, já que as nanopartículas de nitreto de ferro precipitaram-se sobre o ouro. Por fim, outras amostras foram coletadas ao pressionarmos uma fita adesiva de *kapton* sobre a superfície do alvo de ferro recoberto pelo material ablado.

Cada amostra sujeitou-se a uma forma de preparação particular a fim de serem utilizadas nos diferentes processos de caracterização, descritos na próxima seção.

## 2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 2.2.1 Magnetometria

As medidas de magnetização em nossas amostras foram feitas por um *Physical Properties Measurement System* (PPMS modelo Evercool II) da *Quantum Design*. Entre suas sondas de medidas, o PPMS apresenta um magnetômetro de amostra vibrante (Vibrating Sample Magnetometer - VSM),

cujo princípio de medida baseia-se na variação do fluxo magnético de uma bobina quando uma amostra vibra em sua proximidade [41].

No VSM a mostra é fixa na extremidade de uma haste móvel, ao longo do eixo z, imersa em um campo magnético uniforme produzido por um par de bobinas. O campo magnético oscilante  $H$  da amostra em movimento induz uma fem (força eletromotriz induzida) alternada nas bobinas de detecção superior e inferior (Fig. 2.8). Deste modo, a tensão induzida é proporcional à variação do fluxo magnético  $\Phi$  e dependente do tempo  $t$  (lei de Faraday-Lenz), dada pela seguinte equação [41-43]:

$$V_{bobina} = -\frac{d\Phi}{dt} = -\left(\frac{d\Phi}{dz}\right)\left(\frac{dz}{dt}\right) \quad (6)$$

No entanto, uma vez que a tensão ( $V_{bobina}$ ) é proporcional à magnitude do momento magnético da amostra, as leituras de momento são feitas através da medida da amplitude do sinal de tensão [43].

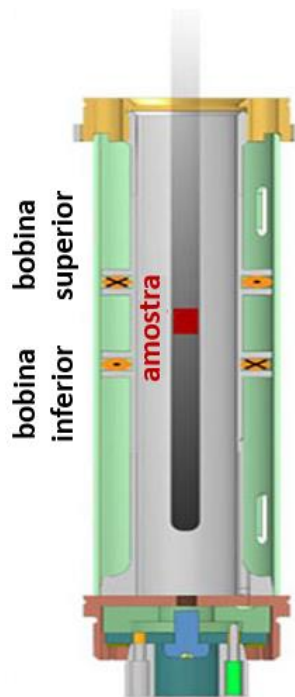


FIGURA 2.8- Princípio de detecção básico do VSM [44].

Como vimos na seção 1.1, pode-se avaliar o comportamento magnético de cada material por uma medida de magnetização  $\mathbf{M}$  x  $\mathbf{H}$ , cuja magnetização  $\mathbf{M}$  é expressa pelo momento magnético por unidade de volume ( $\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i \mathbf{m}_i$ ). Assim, o mecanismo de medida do VSM possibilita-nos caracterizar magneticamente o material de interesse através do ciclo de magnetização ou histerese magnética [42].

Além disso, o PPMS dispõe de um sistema de resfriamento por gás hélio que pode atingir um mínimo de temperatura de 1,5 K. Este recurso apresenta diversas vantagens e opções de medida, como as medidas de magnetização em função da temperatura (curvas FC/ZFC) [41], as quais permitem investigar o comportamento superparamagnético das nanopartículas (seção 1.1).

### 2.2.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS)

O instrumento XPS utilizado neste estudo é um espectrômetro VG ESCA3000 equipado com fontes convencionais de Raios X com alvos de Mg ( $K\alpha = 1253,6$  eV) e Al ( $K\alpha = 1486,6$  eV). Este sistema conta com um analisador de energia hemisférico com uma resolução de 0,8 eV e uma base de pressão de  $3 \times 10^{-8}$  Pa. Foi utilizado um ângulo de  $45^\circ$  na emissão dos fotoelétrons para a análise das nanopartículas de nitreto de ferro dispersas sobre um substrato de ouro.

A espectroscopia de fotoelétrons é uma técnica que se baseia no efeito fotoelétrico, e permite identificar a composição química dos materiais a partir de regiões próximas a superfície (superior a dezenas de ângströms) [45]. Uma vez que a energia dos fótons incidentes é maior do que a energia de ligação dos elétrons, então fotoelétrons são emitidos da superfície da amostra [46].

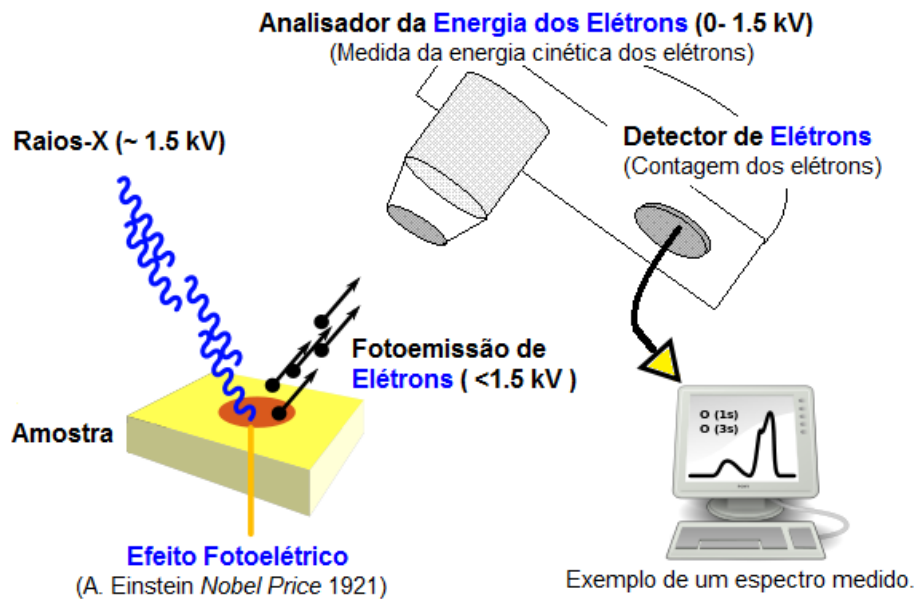


FIGURA 2.9- Diagrama básico de um espectrômetro de fotoelétrons excitados. Adaptado da referência [47].

A configuração básica de um espectrômetro XPS é mostrada na Fig. 2.9. Nela observa-se que os elétrons emitidos passam por um analisador onde serão avaliados em termos energéticos. A partir da energia conhecida do fóton  $h\nu$  e da energia cinética medida  $KE$ , pode-se determinar a energia de ligação  $BE$  dos elétrons de acordo com [46-48]

$$BE = h\nu - KE - \Phi \quad (7)$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência de radiação e  $\Phi$  é a função trabalho característica do espectrômetro. Em virtude disso, o resultado da varredura por XPS apresenta um espectro de intensidade dos fotoelétrons pela energia de ligação característica do material em análise.

### 2.2.3 Espectroscopia de absorção UV-Vis

Se passarmos um feixe de luz monocromática de um laser de intensidade conhecida ( $I_0$ ) através de uma amostra e medirmos a intensidade da luz que emergiu, podemos calcular a transmitância ( $T$ ) desta amostra da seguinte forma:  $T = I/I_0$ , isto é, a razão de luz que atravessa a amostra. Considere a lei de Lambert-Beer,  $A = \epsilon l C$  onde  $A = -\log T$  é a absorbância,  $\epsilon$  é uma constante,  $l$  é distância que a luz atravessa a partícula e  $C$  é a concentração das partículas. Além disso, a partir da medida de absorbância e da lei de Lambert Beer é possível determinar a densidade das nanopartículas suspensas em um solvente [49].

Os espectros de absorção óptica das amostras foram medidos em um espectrômetro UV-Vis-NIR USB 2000 (Ocean Optics). Este equipamento apresenta uma lâmpada alógena que fornece os comprimentos de onda do ultravioleta ao infravermelho, possibilitando a análise entre 200 nm - 1025 nm.

Durante o processo, inicialmente, é realizada a medida de  $I_0$  utilizando uma cubeta de quartzo contendo apenas o solvente no qual as partículas estavam suspensas. Posteriormente, o solvente é retirado, e mede-se a intensidade  $I$  da luz transmitida a partir da suspensão de nanopartículas presente na cubeta.

### 2.2.4 Espalhamento dinâmico de luz

As medidas de espalhamento dinâmico de luz (DLS) foram realizadas em amostras de nanopartículas suspensas em água e em álcool isopropílico. Para este fim, utilizamos o sistema da *Microtrac Nanotrak Ultra*, cujo laser contínuo de diodo possui comprimento de onda de 780 nm e potência de 3 mW. Neste experimento a luz do laser é dispersa em todas as direções pelas partículas que estão em suspensão, movendo-se através do movimento Browniano. Entretanto,



o sinal do DLS somente detecta este espalhamento para um ângulo fixo  $\theta$  [50], conforme a Fig. 2.10.

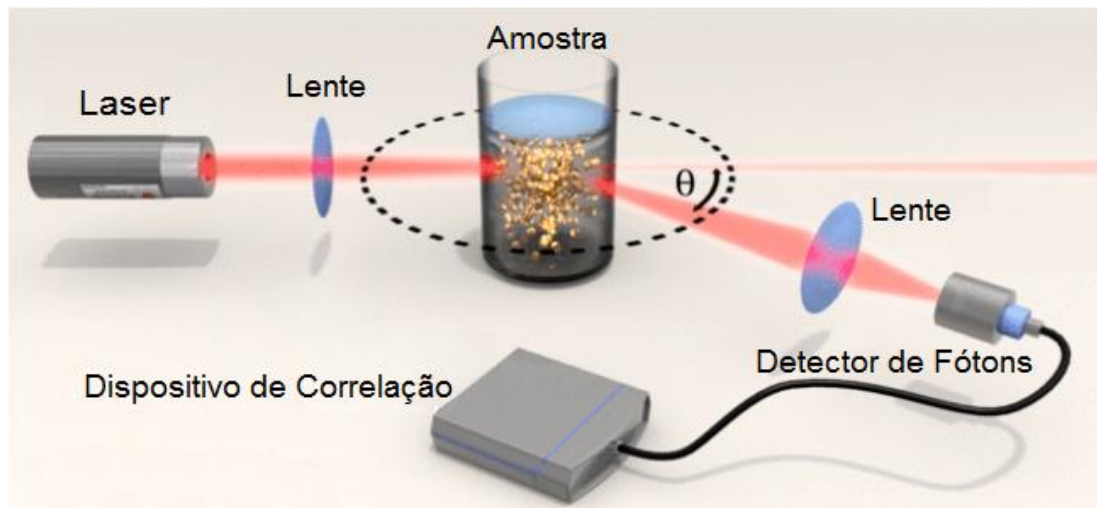


FIGURA 2.10- Medida da intensidade da luz espalhada por um ângulo  $\theta$  [51].

A intensidade da luz dispersa  $I(t)$  varia com o tempo devido ao movimento das nanopartículas no líquido [52]. Para transformar este sinal-ruído em medida, o fotodetector de um DLS converte as flutuações de intensidade da luz espalhada em uma série de pulsos elétricos o qual é alimentado por um dispositivo de correlação. Este gera uma função de autocorrelação, a partir da qual se relaciona com o coeficiente de difusão das partículas (Eq. 8), e este, por sua vez, com o tamanho das partículas [50,52,53].

Quando essas partículas se submetem ao movimento Browniano, a equação de Stokes-Einstein relaciona o coeficiente de difusão translacional das partículas  $D_T$  com o diâmetro hidrodinâmico  $d$  das mesmas como segue [52,53]:

$$D_T = \frac{k_B T}{3\pi\eta d} \quad (8)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta, e  $\eta$  é a viscosidade dinâmica do meio da suspensão. Em síntese, o DLS fornece a distribuição de tamanho das partículas em suspensão no meio líquido cujo índice de refração precisa ser conhecido.

#### 2.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A análise de amostras por TEM é essencial para descrever qualitativamente as características morfológicas de nanomateriais e medir o tamanho das partículas [54]. Em TEM as imagens são formadas a partir da interação entre o feixe de elétrons, emergente de um canhão de elétrons, e a amostra. Esta deve ser suficientemente fina a fim de que os elétrons sejam transmitidos pela mesma, tipicamente na ordem de 50 nm ou menos [55].

No microscópio eletrônico de transmissão uma diferença de potencial acelera e fornece uma energia aos elétrons a fim de que o efeito de transmissão ocorra através do material. O feixe de elétrons é então condensado por lentes em um feixe quase paralelo antes de colidir com a amostra. O uso de lentes magnéticas em TEM permitem alterar a distância focal através da variação de corrente gerada por bobinas [55]. Além disso, modos alternativos deste microscópio fornecem informações da fase cristalográfica dos materiais, como veremos na próxima seção.

De acordo com a Fig. 2.11, após passar através da grade que suporta a amostra, o feixe de elétrons é coletado e focado pela lente objetiva [56]. As lentes intermediárias têm a função de ampliar a primeira imagem intermediária, que é formada pela lente objetiva. Por fim, uma imagem real ampliada da amostra é projetada bidimensionalmente através das lentes de projeção para o dispositivo de visualização, tal como uma tela fluorescente, um filme fotográfico ou uma câmera CCD (*charge-coupled device*). A imagem final é nítida graças ao efeito de contraste de densidade eletrônica ocasionado por diferentes regiões da amostra e também pela difração dos elétrons [57].

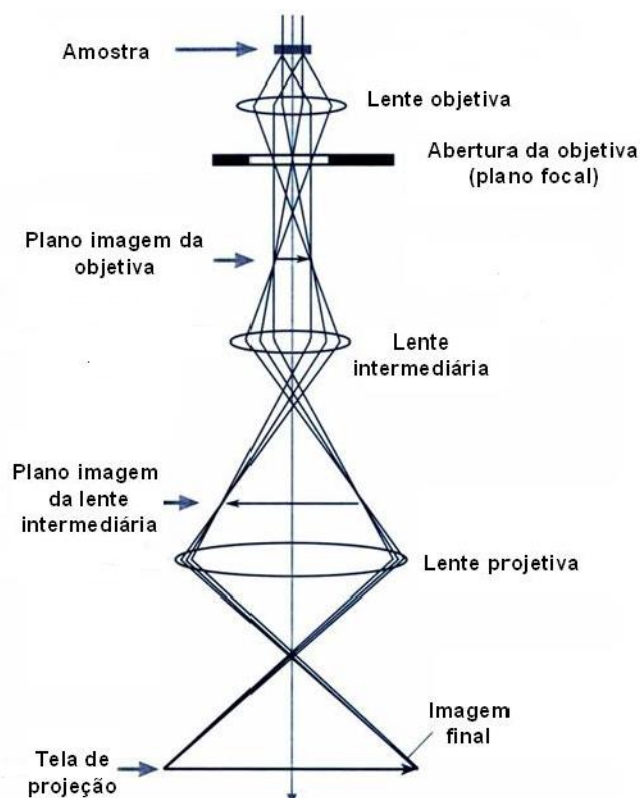


FIGURA 2.11- Diagrama esquemático do caminho percorrido pelo feixe de elétrons após colidir com a amostra em TEM [57].

Neste trabalho, a caracterização de nanopartículas em TEM e SAED (próxima seção) foi realizada por meio de um microscópio eletrônico JEOL 1200EXII operando a uma diferença de potencial de 120 kV. Para este fim, durante o processo de preparação das amostras, gotas da suspensão de nanopartículas foram deixadas sobre uma grade comercial de cobre revestida com carbono.

#### 2.2.6 Difração de elétrons por área selecionada

O microscópio eletrônico de transmissão (TEM) tornou-se a principal ferramenta para a caracterização de materiais nanoestruturados. Na prática, os padrões de difração são obtidos por difração de elétrons a partir de uma região selecionada (SAED) [58].

Quando nanomateriais cristalinos são analisados por SAED, o feixe de elétrons passa através da estrutura periódica, cujo comprimento de onda dos elétrons é na ordem de  $0,0037 \text{ \AA}$ . Isso produz um padrão de manchas ou pontos claros na tela do microscópio que fornece informações sobre a rede cristalina do material (forma, orientação e espaçamento dos planos da rede) [55].

Em SAED a amostra é analisada primeiramente no modo de imagem (seção 2.2.4) até que se verifique a presença de material ou região de interesse. Insere-se então uma “abertura intermediária” posicionada no plano da imagem da lente objetiva, a qual atua como um meio de confinamento da área difratada. Mediante o padrão de difração podemos usar a separação dos pontos de difração para determinar o espaçamento interplanar do cristal [58].

Como em XRD, a difração de elétrons também se fundamenta na lei de Bragg [58],

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (9)$$

onde  $\theta \sim 1^\circ$  em difrações usuais ( $100 \text{ keV}$ ,  $\lambda = 0,0037 \text{ \AA}$ ),  $d$  é a distância entre os planos/átomos do cristal e  $\lambda$  é o comprimento de onda dos elétrons na mesma ordem de  $d$ . Para pequenos ângulos podemos fazer as seguintes aproximações  $\sin \theta \sim \tan \theta \sim \frac{1}{2} \tan 2\theta$  e relacioná-las com a geometria característica da óptica do microscópio (Fig. 2.12), expressa pela Eq. 10 [58].

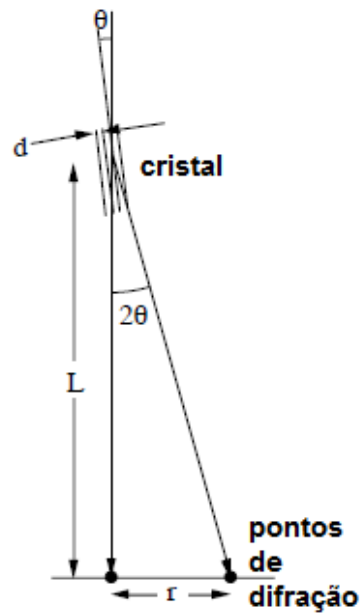


FIGURA 2.12- Geometria da difração de elétrons e definição do comprimento da câmera,  $L$ . O comprimento de onda do elétron é  $\lambda$ , e a constante da câmera é  $\lambda L$  [58].

$$\tan 2\theta = \frac{r}{L} \quad (10)$$

Substituindo  $\sin \theta \sim \frac{1}{2} \tan 2\theta$  na Eq. 9 e, por fim na Eq. 10 teremos a seguinte expressão [58],

$$rd = \lambda L \quad (11)$$

permitindo-nos determinar o espaçamento interplanar  $d$  e, assim, identificar a fase cristalográfica do material.

Nas últimas seções vimos todos os sistemas e processos usados desde a fabricação até a caracterização de nossas amostras. Agora veremos os resultados obtidos e discutiremos os mesmos.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Apresentamos a seguir uma caracterização da estrutura, morfologia e das propriedades magnéticas de quatro amostras igualmente sintetizadas, identificadas como A, B, C e D. As três primeiras amostras são compostas por NPs em suspensão em água, já a amostra D tem suas NPs suspensas em álcool isopropílico, conforme a tabela abaixo.

TABELA 2- Amostras A, B, C e D e suas diferenças na forma de preparação.

Amostra	A	B	C	D
NPs suspensas	Em água	Em água	Em água	Em isopropílico
Colocada no ultrassom	Sim	Sim	Sim	Não

#### 3.1 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA

No presente trabalho, a microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para identificar as fases cristalinas das nanopartículas por SAED, bem como para fornecer as imagens características das NPs em diferentes regiões da amostra (TEM).

Conforme descrito na seção 2.1.2, todas amostras foram produzidas a partir de um alvo de Fe imerso em N líquido.

A figura 3.1 (a) e (c) mostra uma imagem de uma região da amostra A, onde em (a) verifica-se um aglomerado de partículas de até 5 nm. Já a Fig. 3.1 (c) apresenta uma nanopartícula de aproximadamente 26 nm. A figura 3.1 (b) indica um padrão cristalino referente ao SAED da região que é mostrada na Fig. 3.1 (a). A análise desse padrão SAED indica a formação de duas fases,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N

+  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N (Tabela 3). O primeiro anel, A, é característico do plano (220) da  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, o anel B do plano (130) da  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N ou do (311) da  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. O anel C é referente ao plano (311) da  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N. Esta análise baseou-se na identificação das distâncias interplanares obtidas pela Eq. 11 com informações contidas na base de dados das fichas 000-06-0696 e 000-50-0958 (PDF *number*), e nas referências [59-61].

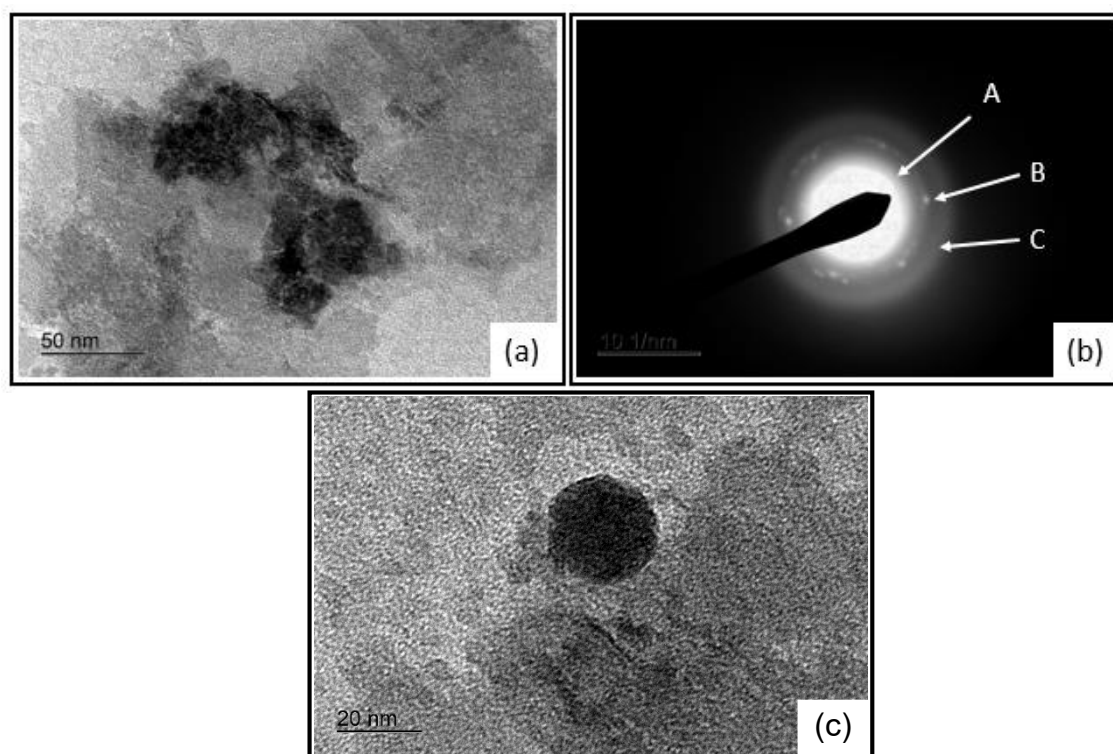


FIGURA 3.1- (a) e (c) Imagens TEM e (b) padrão SAED da amostra A na região da imagem (a).

A análise por DLS do tamanho das nanopartículas para a amostra A revelou duas principais distribuições de tamanho na Fig. 3.2. A primeira inclui um grande número de partículas com diâmetro médio em torno de 60 nm, enquanto que a segunda representa uma fração de partículas com diâmetro médio de aproximadamente 150 nm.

TABELA 3- Comparação dos valores das distâncias interplanares tabelados em relação aos obtidos pelo padrão SAED da amostra A. Entre parêntese estão representados os índices de Miller (h,k,l).

$\text{Fe}_x\text{N}_y$	$\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$
$d = 2,290 \text{ \AA}$	$d = 2,2178 \text{ \AA} \quad (200)$	$d = 2,25 \text{ \AA} \quad (220)$
$d = 1,690 \text{ \AA}$	$d = 1,7047 \text{ \AA} \quad (130)$	$d = 1,70 \text{ \AA} \quad (311)$
$d = 1,337 \text{ \AA}$	$d = 1,6354 \text{ \AA} \quad (202)$	$d = 1,55 \text{ \AA} \quad (222)$
	$d = 1,3704 \text{ \AA} \quad (311)$	

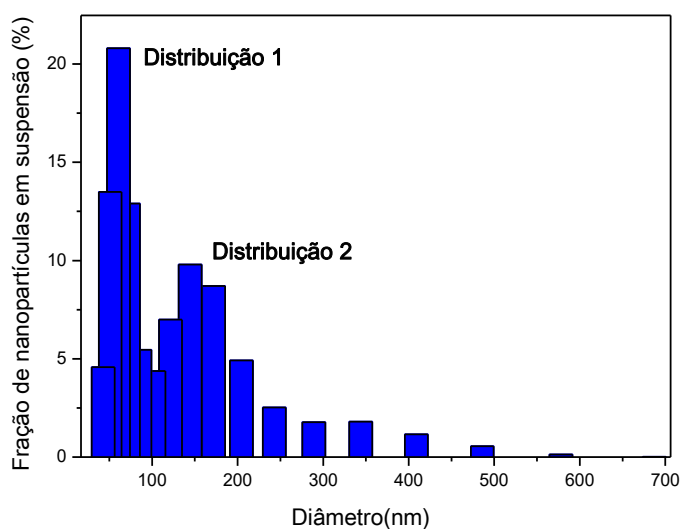


FIGURA 3.2- Histograma determinado a partir da medida de DLS para a amostra A. Partículas em suspensão em água bidestilada (1 mL).

Os resultados das medidas por espectroscopia de fotoelétrons (Fig. 3.3) forneceram informações sobre a composição química da amostra A <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Devido a problemas no funcionamento do espectrômetro XPS, posteriores a caracterização da amostra A, as amostras B, C e D não foram analisadas por espectroscopia de fotoelétrons.



Os espectros de XPS mostrados nas Figs. 3.3(a) e (b) referem-se aos níveis de caroço Fe 2p e N 1s, respectivamente. A energia de ligação dos estados eletrônicos de ambos os átomos foi corrigida usando o fotopico do C 1s [48]. Na Fig. 3.3 (a), o fotopico do Fe 2p<sub>3/2</sub> com energia de ligação de 710,5 eV pode ser atribuído à presença dos compostos Fe<sub>2-3</sub>N e Fe<sub>4</sub>N [62].

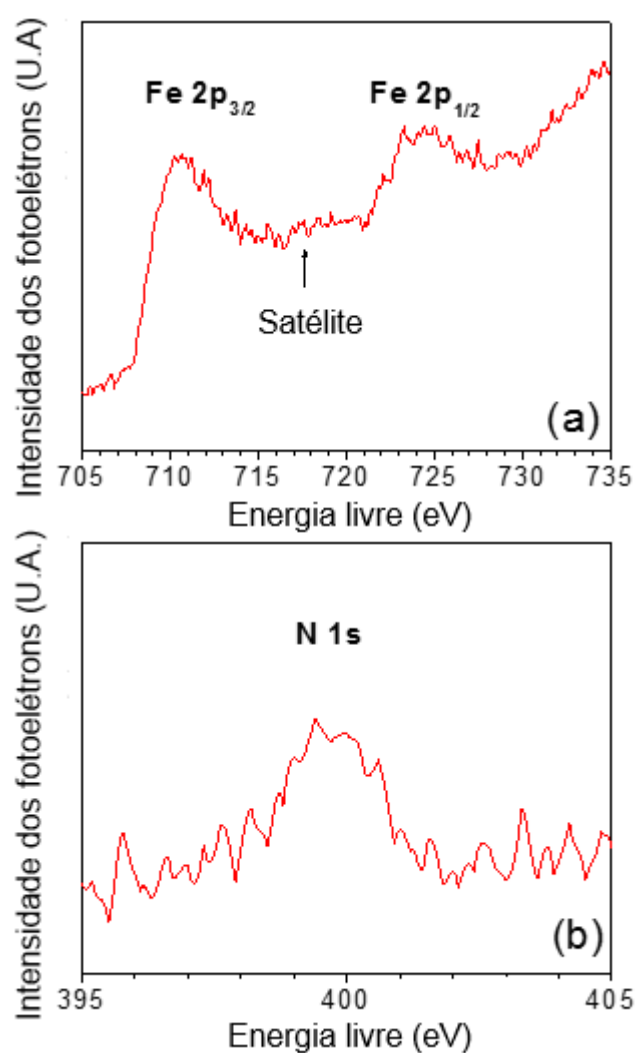


FIGURA 3.3- Espectros de XPS dos níveis de caroço (a) Fe 2p e (b) N 1s. A seta vertical indica a posição de uma estrutura de satélite entre componentes espectrais de Fe 2p no caso de formação de óxidos.

Estes espectros XPS são semelhantes ao que Lin e colaboradores relatam no espectro de XPS para o Fe 2p de óxidos de ferro [63]. Isto sugere a ligação química entre os átomos N e Fe.

Na Fig. 3.3 (b), o fotopico em 1s N centrado em torno de 399,5 eV também indica a formação de nitretos de ferro. Pode-se estimar o teor médio  $x$  de nitrogênio em um composto hipotético de  $\text{FeN}_x$  usando a equação,  $x = I_{\text{N}}S_{\text{Fe}} / (I_{\text{Fe}}S_{\text{N}} + I_{\text{N}}S_{\text{Fe}})$ , onde  $I_{\text{N}}$  ( $I_{\text{Fe}}$ ) é a intensidade de fotoelétrons do pico em N 1s (Fe 2p), e  $S_{\text{N}}$  ( $S_{\text{Fe}}$ ) é o fator de sensibilidade relacionado com N (Fe). Considerando que  $I_{\text{N}}/I_{\text{Fe}}$  seja 6,1 e  $S_{\text{Fe}}/S_{\text{N}} = 7,1$  [48], pode-se afirmar que a amostra A expressa uma estequiometria média dada por  $\text{FeN}_{0.54}$ . No entanto, tal resultado deve ser cuidadosamente avaliado devido ao problema intrínseco da baixa sensibilidade da técnica para átomos de nitrogênio. Além disso, as energias de ligação de N 1s representam uma média de diferentes regiões contendo diferentes tipos de nanopartículas.

As imagens referentes ao material constituinte da amostra B são mostradas nas figuras 3.4 (a), (b) e (c). Observam-se aglomerados de nanopartículas esféricas, nas duas primeiras imagens, com tamanhos que variam entre 5 nm a 555 nm de diâmetro. Por sua vez, a Fig. 3.4 (c) revela estruturas no formato de placas com um tamanho notável de aproximadamente 563 nm. Note que para esta região da amostra B temos um padrão de difração cristalino com quatro anéis principais indicados pelas setas na Fig. 3.4 (d). Conforme a base de dados da ficha 000-50-0958 (PDF *number*), os anéis A e B podem se referir aos planos (121) e (004), respectivamente, do nitreto  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  (Tabela 4). Por outro lado, todos os anéis da Fig. 3.4 (d) associam-se com as distâncias interplanares da fase  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ . Neste caso, temos que o anel A possui um espaçamento interplanar condizente ao esperado para o plano (220) da fase  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  [64]. Já os demais anéis referem-se às das distâncias interplanares desta mesma fase pela referência [65]. No entanto essa referência não fornece os índices de Miller dos respectivos planos cristalinos.

TABELA 4- Comparação dos valores das distâncias interplanares tabelados em relação aos obtidos pelo padrão SAED da amostra B. Entre parêntese estão representados os índices de Miller (h,k,l) quando conhecidos.

$\text{Fe}_x\text{N}_y$	$\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$	$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$
$d = 2,107 \text{ \AA}$	$d = 2,1135 \text{ \AA} \quad (121)$	$d = 2,025 \text{ \AA} \quad (220)$
$d = 1,220 \text{ \AA}$	$d = 1,2105 \text{ \AA} \quad (004)$	$d = 1,211 \text{ \AA}$
$d = 1,145 \text{ \AA}$	$d = 1,1679 \text{ \AA} \quad (104)$	$d = 1,079 \text{ \AA}$
$d = 1,054 \text{ \AA}$		$d = 1,033 \text{ \AA}$

A Fig. 3.5 mostra a análise de DLS para a amostra B. Observamos uma distribuição de tamanho das nanopartículas com tamanho médio em torno de 85 nm e outra com NPs em torno de 820 nm. Vale acrescentar que as partículas com tamanhos maiores que 500 nm e menores que 35 nm são bastante raras em soluções.

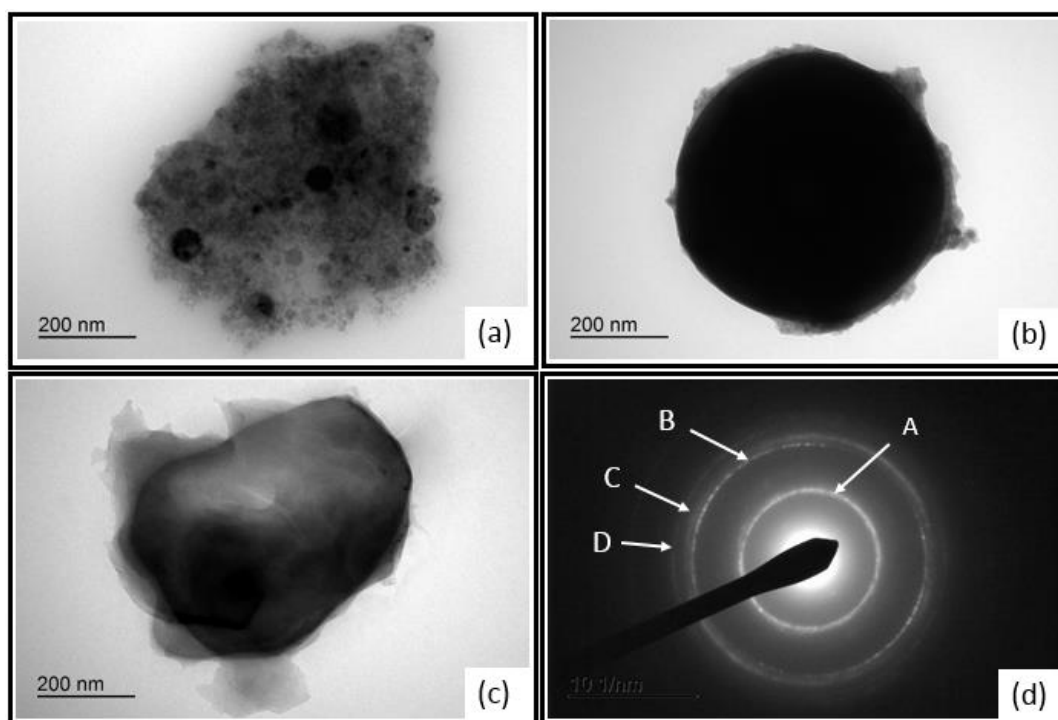


FIGURA 3.4- (a) (b) e (c) Imagens TEM de três regiões distintas e (d) padrão SAED da amostra B da região (c).

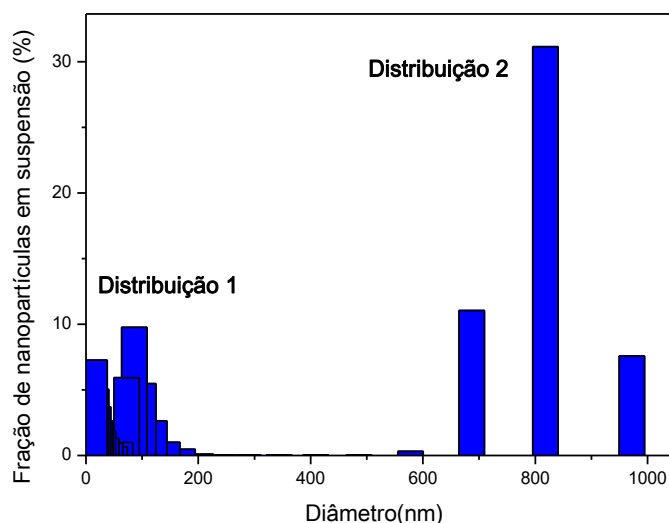


FIGURA 3.5- Histograma determinado a partir da medida de DLS para a amostra B. Partículas em suspensão em água bidestilada (1 mL).

Conforme mostram as figuras 3.6 (a) e (c), nanoestruturas aproximadamente esféricas prevalecem em todas as regiões da amostra C. As imagens da figura 3.6 (b) e (d) indicam os padrões SAED da região que mostra a Fig. 3.6 (a) e (c), nesta ordem. A partir dos anéis e dos pontos da rede recíproca identificamos a fase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N para a amostra C (Tabela 5). Os planos cristalinos indicados na figura baseiam-se nos dados relatados por Li e colaboradores [66].

TABELA 5- Comparação dos valores das distâncias interplanares tabelados em relação aos obtidos pelo padrão SAED da amostra C. Entre parêntese estão representados os índices de Miller (h,k,l).

Fe <sub>x</sub> N <sub>y</sub> Fig. 3.6(b)	Fe <sub>x</sub> N <sub>y</sub> Fig. 3.6(d)	$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N
d = 2,680 Å	d = 2,630 Å	d = 2,650 Å (110)
d = 2,140 Å	d = 2,075 Å	d = 2,190 Å (111)
d = 1,510 Å	d = 1,550 Å	d = 1,550 Å (222)

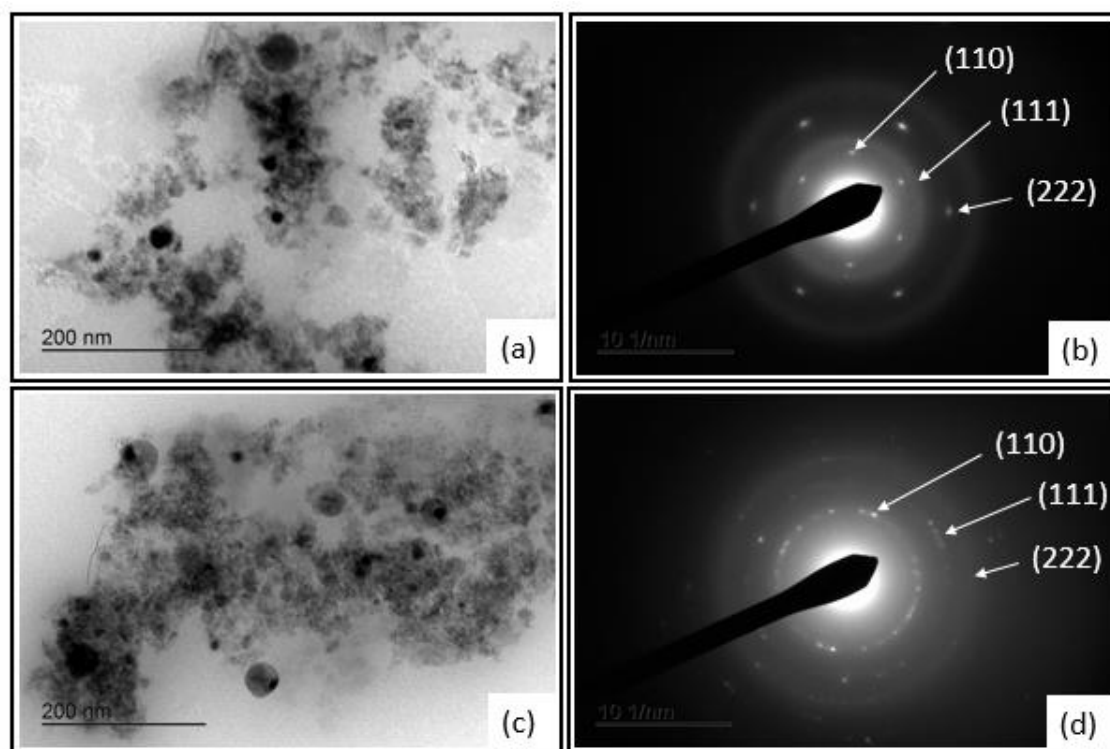


FIGURA 3.6- (a) e (c) Imagens TEM e (b) e (d) padrão SAED característicos da amostra C.

As figuras 3.7 (a) e 3.8 (a) exibem imagens TEM de duas regiões da amostra D<sup>2</sup>. A figura 3.7 (b) fornece um padrão SAED da estrutura na forma de placa plana observada na Fig. 3.7 (a). Este padrão SAED corresponde ao  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, cujo primeiro anel, A, é característico do plano (220) da  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> [64], o anel B (224) da  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> [28] e os demais anéis também concordam com a fase  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (Tabela 6) [65]. Com exceção do anel B, que pode ser referente ao plano (302) da  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N (PDF *number* 000-50-0958), todos os demais coincidem com a estrutura  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> [65].

<sup>2</sup> A amostra D é a única amostragem cujas nanopartículas estão em suspensão em isopropílico e não em água. Além disso, durante o seu preparo não foi utilizado o ultrassom como para as demais amostras (seção 2.1.3).

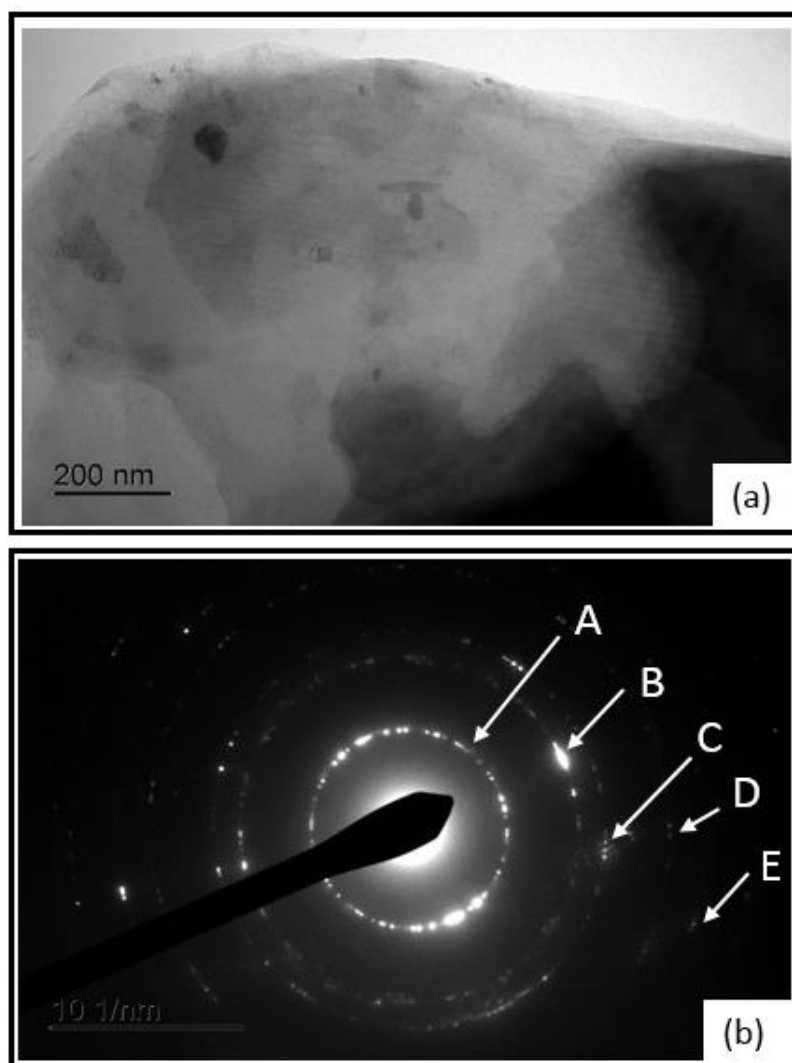


FIGURA 3.7- (a) Imagem TEM e (b) padrão SAED da amostra D.

TABELA 6- Comparação dos valores das distâncias interplanares tabelados em relação aos obtidos pelo padrão SAED da amostra D referente à Fig. 3.7. Entre parêntese estão representados os índices de Miller (h,k,l) quando conhecidos.

$\text{Fe}_x\text{N}_y$	$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$	$\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$
$d = 2,040 \text{ \AA}$	$d = 2,025 \text{ \AA}$ (220)	$d = 2,113 \text{ \AA}$ (121)
$d = 1,252 \text{ \AA}$	$d = 1,264 \text{ \AA}$	$d = 1,262 \text{ \AA}$ (302)
$d = 1,205 \text{ \AA}$	$d = 1,211 \text{ \AA}$	$d = 1,168 \text{ \AA}$ (104)

$d = 1,089 \text{ \AA}$	$d = 1,079 \text{ \AA}$	
$d = 0,803 \text{ \AA}$	$d = 0,811 \text{ \AA}$	

Tendo em vista a reconhecida dificuldade de sintetizar a fase única  $\alpha''$  e a sua fácil decomposição [65], é realmente surpreendente a formação de placas monofásicas de  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> na amostra D. Propomos a seguir duas explicações possíveis para a obtenção e estabilização dessa fase em nossas amostras. Em primeiro lugar, a presença dessas placas monofásicas pode ser produto da ejeção de grandes segmentos do alvo de ferro devido a um rápido processo de nitretação seguido pela formação da pluma de plasma induzida pelo laser. O rápido processo de resfriamento é provocado pelo nitrogênio líquido. As altas temperaturas em uma pressão de gás nitrogênio sem a presença de oxigênio pode favorecer a nitretação uniforme do ferro arrancado do alvo. Outro possível mecanismo de formação dessas placas monofásicas é o efeito de condensação de partículas e materiais na região do alvo, que ocorre após a geração do plasma através de ondas de choque. Desses processos pode resultar a liberação de grandes fragmentos do alvo em nitrogênio líquido [35]. Além disso, as partículas em formato de placas são altamente reativas e apresentam uma grande área de superfície [67], o que favorece a absorção e difusão uniforme dos átomos de nitrogênio, levando a produção de extensas regiões monofásicas.

Os nossos resultados indicam que a crioablação reúne condições favoráveis de crescimento, tais como elevada taxa de resfriamento das partículas de  $\alpha$ -Fe imersas estritamente em N<sub>2</sub> líquido. Além disso, observamos a produção de fases cristalinas de nitretos de ferro pobres em nitrogênio, incluindo a variante metaestável  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Uma abordagem teórico-experimental com simulações é necessária para aprofundar a compreensão da formação do composto Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> durante o processo de crio ablação.

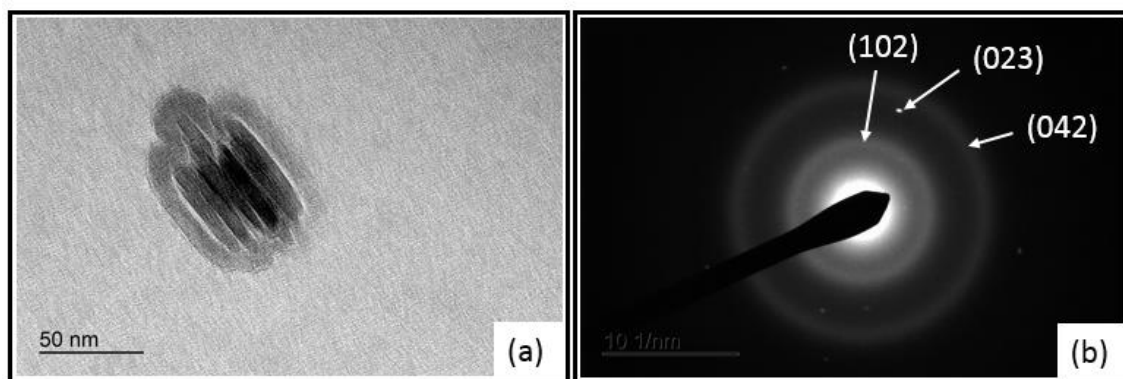


FIGURA 3.8- (a) Imagem TEM e (b) padrão SAED da amostra D.

TABELA 7- Comparação dos valores das distâncias interplanares tabelados em relação aos obtidos pelo padrão SAED da amostra D referente à Fig. 3.8. Entre parêntese estão representados os índices de Miller (h,k,l) quando conhecidos.

$\text{Fe}_x\text{N}_y$	$\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$
$d = 2,130 \text{ \AA}$	$d = 2,1248 \text{ \AA}$ (102)
$d = 1,394 \text{ \AA}$	$d = 1,3945 \text{ \AA}$ (023)
$d = 1,190 \text{ \AA}$	$d = 1,202 \text{ \AA}$ (042)

Outro tipo de nanoestrutura observada nas imagens TEM da amostra D consiste em um arranjo de elipsoides (Fig. 3.8 (a)). Conforme mostra a Fig. 3.8 (b), estas partículas são basicamente amorfas ou nanocristalinas pois apresentam um padrão de difração de anéis policristalinos com fundo difuso característicos dos planos (102), (023) e (042) da fase  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  (PDF number 000-50-0958 / Tabela 7). Além dos nossos resultados, o grupo de Naganuma e colaboradores relatam a existência dessas estruturas peculiares constituídas pelo composto  $\text{Fe}_2\text{N}$  estatisticamente minoritárias entre o conjunto de partículas sintetizadas por *laser ablation* [68]. Vale ainda ressaltar sobre a dificuldade de diferenciação entre as fases  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  e  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ , já que ambas as fases compartilham uma estrutura de ferro quase idêntica. Estas apresentam estabilidade quando a concentração de nitrogênio varia entre 33% e 25%. Possivelmente, a forte e rápida difusão de nitrogênio em partículas pequenas de



ferro com elevada relação superfície / volume, no ambiente de  $N_2$  induz a formação de fases intermediárias com composição próxima ao  $Fe_2N$ . Além disso, a alta constante de rede pode facilitar a incorporação de nitrogênio em excesso e sua amorfização.

TABELA 8- Fases identificadas de acordo com os padrões SAED para as amostras A, B, C e D.

Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra D
$\gamma'$ - $Fe_4N$ + $\zeta$ - $Fe_2N$	$\zeta$ - $Fe_2N$ + $\alpha''$ - $Fe_{16}N_2$	$\gamma'$ - $Fe_4N$	$\alpha''$ - $Fe_{16}N_2$ + $\zeta$ - $Fe_2N$

De qualquer forma, todos os padrões de difração encontrados para as amostras não indicam a formação das seguintes estruturas:  $\gamma$ -Fe (Austenita - FCC),  $\alpha$ -Fe (Ferrita - BCC) ou a qualquer óxido de ferro conforme a tabela 8. A ausência dessas fases comumente encontradas na preparação de nitretos de ferro por outras técnicas é um fato que merece ser destacado.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

Os ciclos de momento magnético  $m$  por campo magnético  $H$  foram obtidos para as nanopartículas da amostra A nas temperaturas de 10 K e 150 K (Fig. 3.9). Um sinal diamagnético e constante de  $(1,5 \pm 0,3) \mu\text{emu/Oe}$  foi subtraído. Esse sinal diamagnético provém do suporte de quartzo da amostra.

Da mesma forma, histereses magnéticas são apresentadas na Fig. 3.10 para a amostra B nas temperaturas de 10 e 100 K <sup>3</sup>.

<sup>3</sup> As amostras C e D não foram caracterizadas magneticamente por problemas no funcionamento do PPMS.

De acordo a Fig. 3.9, a coercividade da amostra A diminui de ~229 Oe para ~107 Oe com um aumento da temperatura de 10 K a 150 K. Já para a amostra B, Fig. 3.10, o campo coercivo diminui de ~245 Oe para ~163 Oe. Além disso, observa-se uma coercividade de algumas dezenas de Oe a temperatura ambiente de 300 K em ambas as amostras. Essas pequenas forças coercitivas implicam que temos partículas ferromagnéticas magneticamente macias e/ou que temos partículas superparamagnéticas interagentes e bloqueadas nessa temperatura [69].

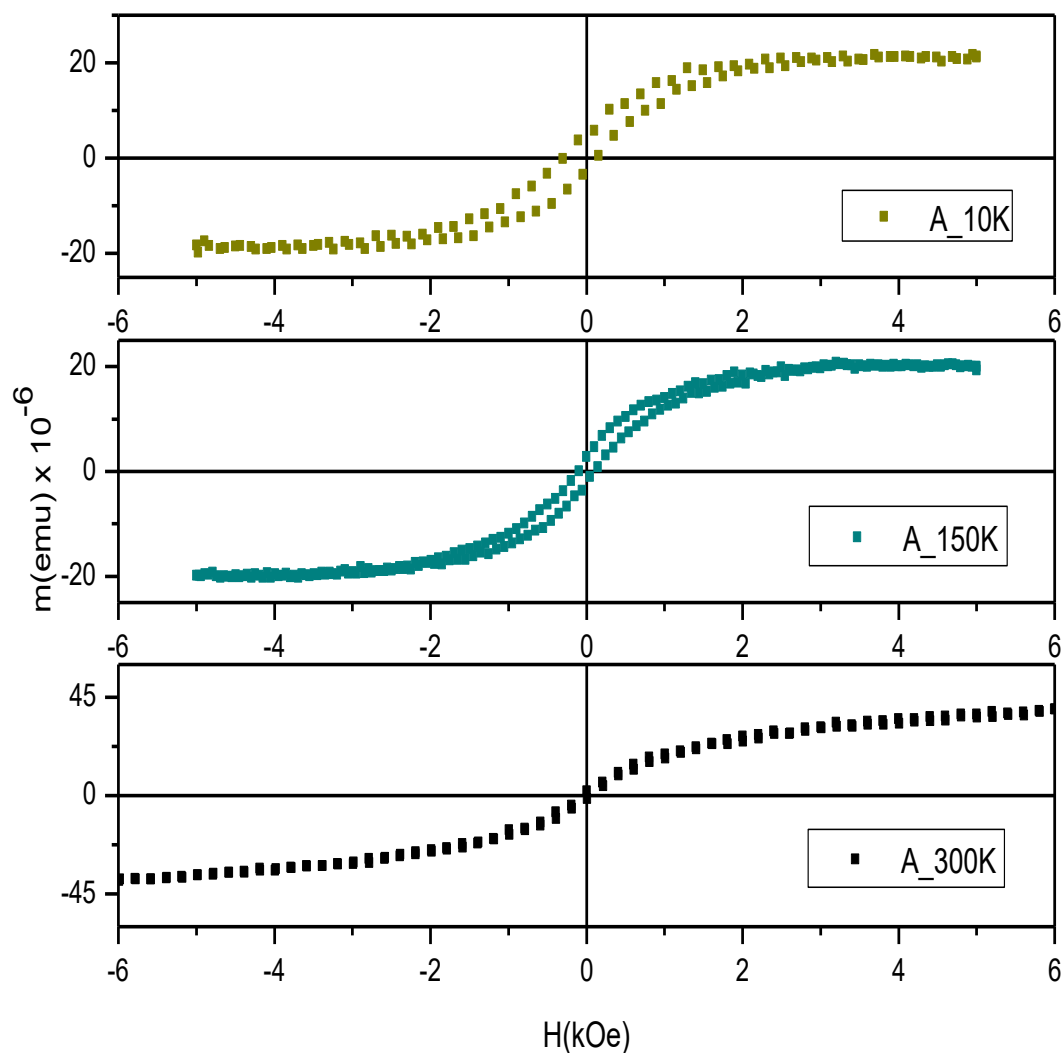


FIGURA 3.9- Histereses magnéticas nas temperaturas de 10 K, 150 K e 300 K para a amostra A.

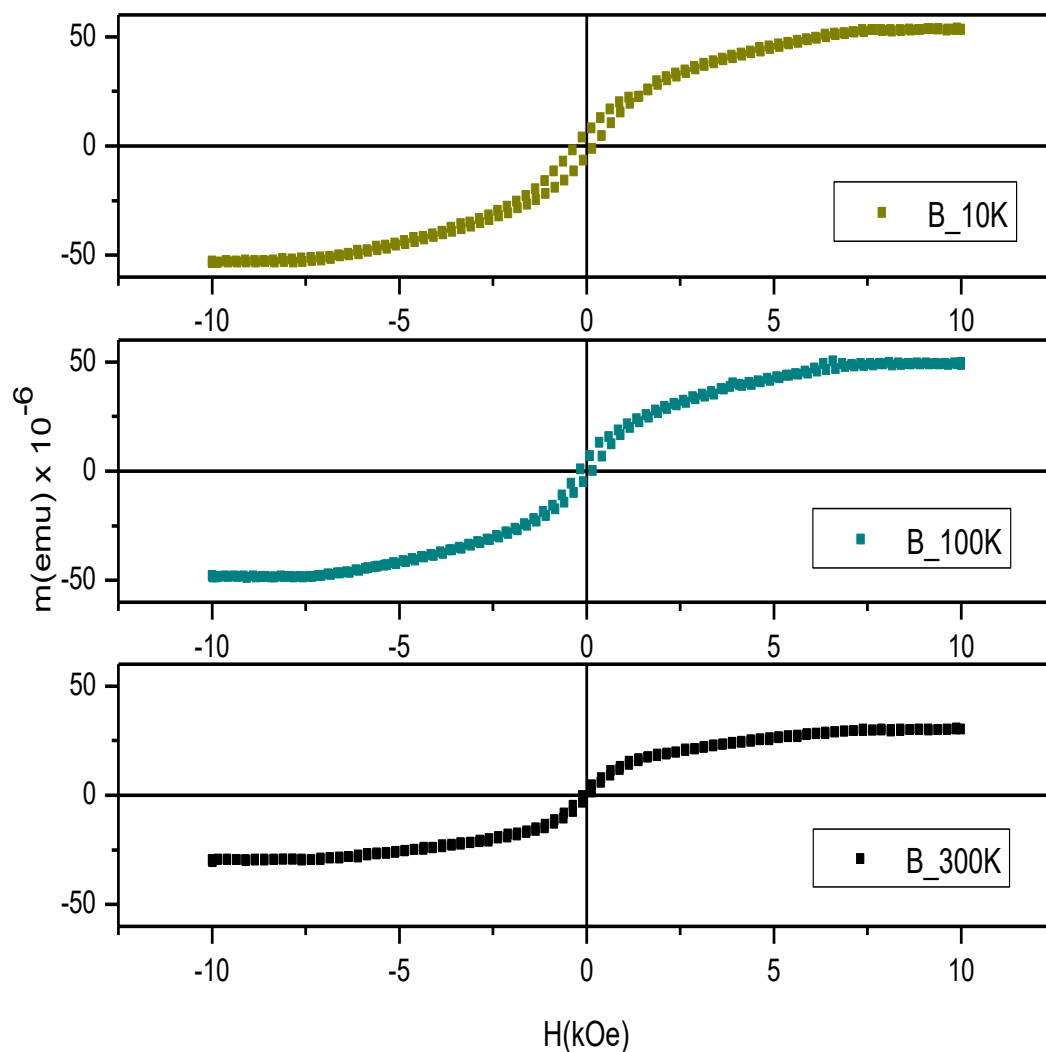


FIGURA 3.10- Histereses magnéticas nas temperaturas de 10 K, 100 K e 300 K para a amostra B.

A Fig. 3.11 mostra o comportamento magnético na curva de ZFC da amostra A quando esta é submetida a um resfriamento a um campo nulo. Por outro lado, a Fig. 3.12 representa a curva de ZFC para a amostra B. Ambas as curvas de ZFC (Figs. 3.11 e 3.12) mostram o aumento da magnetização com a diminuição da temperatura. Além disso, os máximos das curvas ZFC indicam

uma temperatura de bloqueio ao redor de 150 K e 50,5 K para as amostras A e B, respectivamente.

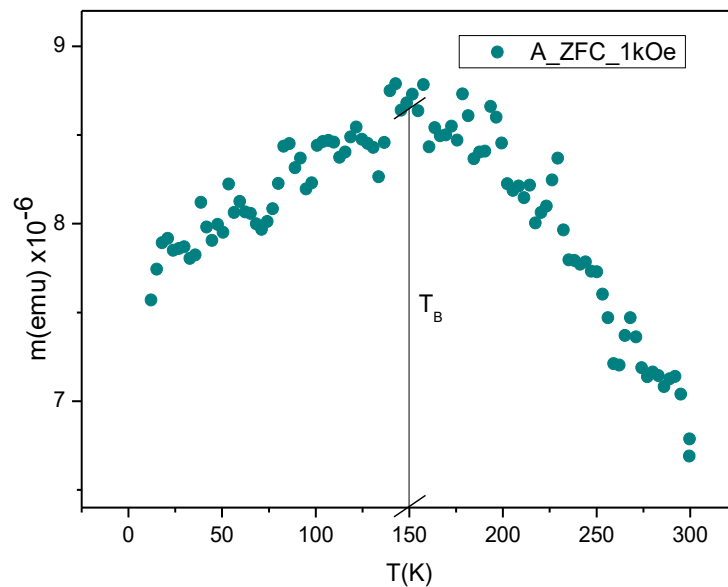


FIGURA 3.11- Curva ZFC resultante do processo de resfriamento da amostra A a campo inicialmente nulo.

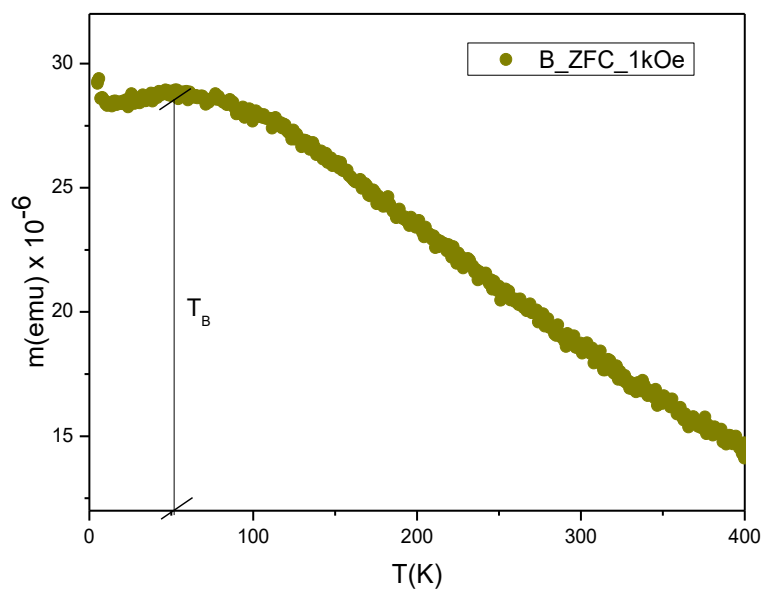


FIGURA 3.12- Curva ZFC resultante do processo de resfriamento da amostra B a campo inicialmente nulo.

Como as amostras A e B apresentam NPs com diferentes fases e formatos, faremos estimativas de tamanho médio baseadas nas peculiaridades observadas a partir dos dados de caracterização mostrados nas Figs. 3.9, 3.10, 3.11 e 3.12. Os quatro procedimentos usados para obter estimativas de tamanho médio são identificados por **E1**, **E2**, **E3** e **E4** que descreveremos a seguir.

A fim de estimar a magnetização média das nanopartículas das amostras A e B, a densidade da solução contendo as NPs foi determinada usando medidas de absorvância. Esse método leva a uma estimativa de tamanho médio denominado por **E1**. A fração de volume  $V$  de uma fase sólida em solução pode ser obtida utilizando a densidade da fase líquida  $\rho_l$  (1 g/cm<sup>3</sup> para a água) e a densidade média da fase sólida  $\rho_n$  (aproximadamente 7 g/cm<sup>3</sup> para os nitretos de ferro massivos). A densidade da solução pode ser expressa como [70,71]:

$$\rho = \rho_n V + \rho_l (1 - V). \quad (12)$$

Então, se a interação das nanopartículas magnéticas for ignorada, a magnetização de saturação de uma solução contendo nanopartículas deve ser considerada como a soma de todas as magnetizações do material magnético disperso. Sendo a densidade  $\rho$  uma variável, o valor da magnetização de saturação (emu/g) para a solução contendo as nanopartículas pode ser expressa como:

$$M_S = M_n \frac{\rho_n}{\rho_l} \left( \frac{\rho - \rho_l}{\rho_n - \rho_l} \right) \quad (13)$$

onde,  $M_S$  e  $M_n$  são a magnetização de saturação da suspensão de nanopartículas e das NPs, respectivamente. O método de absorvância foi utilizado para estimar a densidade de  $\sim 4 \mu\text{g/mL}$  das nanopartículas suspensas em água, o que leva a uma fração de volume correspondente a  $(\rho - \rho_l)/(\rho_n - \rho_l) \sim 6,7 \times 10^{-7}$ . Uma vez que o momento magnético de saturação de 24  $\mu\text{emu}$  é medido para 0,01 mL de solução contendo NPs de nitreto de ferro da amostra B,

então  $M_S = 2,4$  memu/g e  $M_n \sim 510$  emu/g (ou  $3570$  emu/cm<sup>3</sup>) na **E1**. Esta estimativa da magnetização de saturação média para as nanopartículas de nitreto de ferro é cerca de 2,3 vezes maior que a magnetização de saturação do ferro maciço ( $217,2$  emu/g). Isto indica que o momento magnético médio do conjunto de nanopartículas é determinado pela elevada magnetização das fases de nitreto de ferro. O momento de saturação das amostras A e B é fornecido pelas curvas das Figs. 3.9 e 3.10. Usando o mesmo procedimento **E1** adotado para a amostra B, obtemos uma magnetização de saturação aproximada para a amostra A de  $1407,6$  emu/cm<sup>3</sup>.

No entanto, a amostra A apresenta NPs predominantemente na Fe<sub>4</sub>N e não na fase Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, conforme as análises SAED. Então, adotando o valor de  $2100$  emu/cm<sup>3</sup> para magnetização de saturação do Fe<sub>4</sub>N encontrado na literatura, o tamanho médio das NPs deve ser recalculado. Denominamos essa estimativa de **E2**.

A terceira estimativa, **E3**, foi adotada com base na hipótese de que as histereses magnéticas das Figs. 3.9 e 3.10 sejam relativas a partículas idênticas e com eixos de fácil magnetização orientados aleatoriamente em relação a direção do campo magnético aplicado. Neste caso, temos  $H_C/H_K \sim 0,5$  com  $H_K = 2K/M_S$  [72] e, assim, o diâmetro médio pode ser obtido para a amostra A e B usando a magnetização de saturação aproximada da estimativa **E1**.

Seguindo o modelo clássico de Langevin, descrito pela equação 5, as curvas de magnetização a temperatura ambiente (Figs. 3.9 e 3.10) foram normalizadas e ajustadas. Os ajustes usando a função de Langevin mostrados nas Figs. 3.13 e 3.14 forneceram os valores das constantes  $C$  de  $(9 \pm 1 \times 10^{-1})$  emu para a amostra A e de  $(8 \pm 2 \times 10^{-1})$  emu para a amostra B. A estimativa de um tamanho médio por este procedimento é denominado **E4**. Através da eq. 5,  $C = m_o \mu_o / k_B T$ , cujo  $m_o = M_S \cdot V$  [17], obtemos o volume médio  $V$  da partícula representativa da distribuição com a magnetização de saturação  $M_S$  obtida da estimativa **E1**.

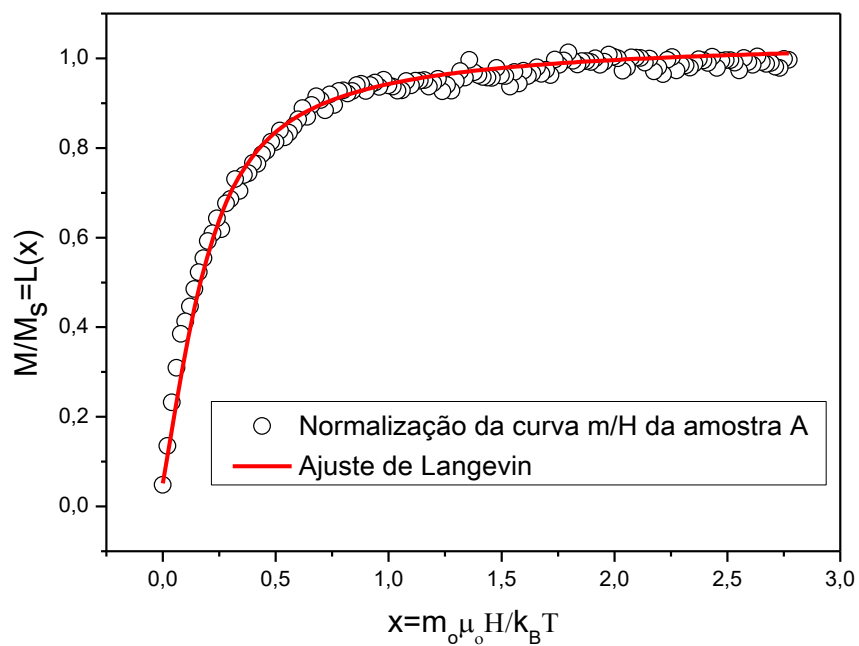


FIGURA 3.13- Ajuste de Langevin referente à amostra A.

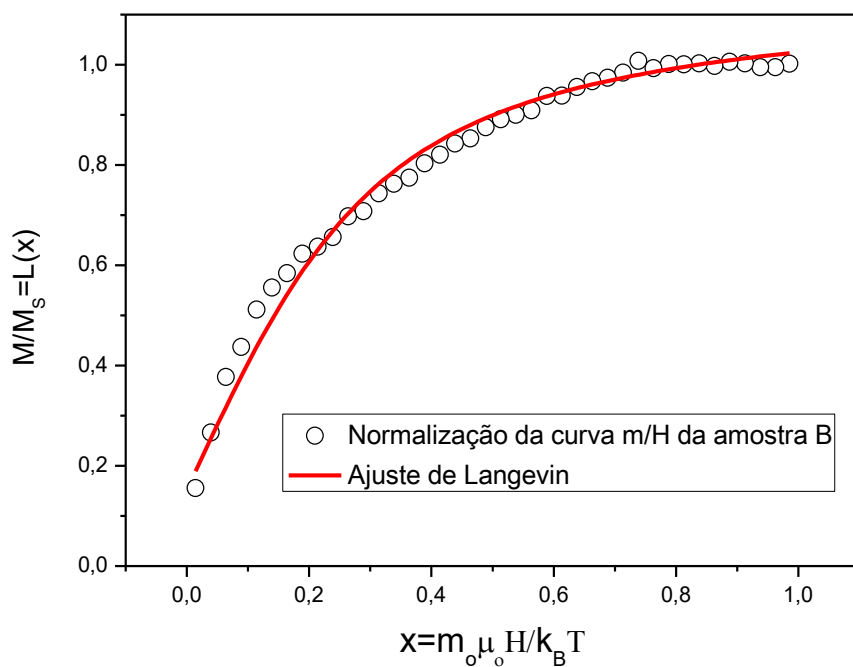


FIGURA 3.14- Ajuste de Langevin referente à amostra B.

Conforme descreve a seção 1.1, define-se o campo coercivo  $H_K = 2K/M_S$  e temperatura de bloqueio  $T_B \approx KV/k_B \ln(\tau_m/\tau_0)$ , Eq. 3. Através das estimativas feitas anteriormente determinamos o valor de  $M_S$  ou de  $m_0$ , e extraímos o valor de  $T_B$  por intermédio das curvas ZFC (Figs. 3.11 e 3.12) para as amostras A e B. Além disso, os resultados de DLS (Figs. 3.2 e 3.5) forneceram a distribuição de tamanho das nanopartículas o que torna possível compará-la com os diâmetros médios calculados através da Eq. 3. Considerando que as nanopartículas sejam aproximadamente esféricas,  $\ln(\tau_m/\tau_0) \approx 25$  [73] e  $k_B \cong 1,38 \times 10^{-16} \text{ erg/K}$ ; a tabela 9 mostra a relação entre os resultados das medidas experimentais e calculados.

TABELA 9- Estimativas do diâmetro médio de NPs esféricas e cilíndricas (espessura aproximada de 1 nm) baseadas nas medidas magnéticas realizadas nas amostras A e B. A magnetização de saturação  $M_s$  foi estimada pelos métodos denominados no texto por **E1**, **E2** e **E3**. Usando os valores de  $M_s$  a energia de anisotropia  $K$  foi estimada usando a aproximação do campo de saturação  $H_s$  ser igual a  $H_K = 2K/M_s$ . A última coluna denominada por **E4**, usa a constante  $C$  do ajuste de Langevin e a expressão  $C = M_S \cdot V$  para encontrar o diâmetro médio das partículas.

		E1	E2	E3	E4
D (esfera)	Amostra A	9 nm	8 nm	7 nm	4 nm
	Amostra B	3 nm		2 nm	3 nm
D (cilindro)	Amostra A	22 nm	18 nm	15 nm	6 nm
	Amostra B	4 nm		3 nm	4 nm

Segundo a tabela 9 constatamos que os diâmetros médios obtidos a partir do cálculo da magnetização de saturação por absorção UV-Vis, em E1, são parcialmente consistentes com as distribuições de tamanhos da técnica DLS, já que identificamos uma pequena fração de partículas das amostra A e B contidas no intervalo de 3 nm a 22 nm por esta medida. Por outro lado, as imagens obtidas via TEM para as amostras A (Figs. 3.1 (a) e (c)) e B (Fig. 3.4 (a)) apresentam nanopartículas neste intervalo de tamanho indicando que essas NPs são dominantes na amostra A e B.

O diâmetro médio calculado em **E2**, quando admitimos o predomínio da fase  $\text{Fe}_4\text{N}$  na amostra A, é comparável ao estimado por **E1** para esta amostra,



como mostra a tabela 9. O mesmo ocorre com a estimativa **E3** cujos valores de  $D$  são obtidos a partir de  $H_C M_S / 2K \sim 1/2$ . Isto implica que as três primeiras estimativas e suas considerações concordam entre si e que as NPs na fase  $\text{Fe}_4\text{N}$  superem em quantidade as partículas na fase  $\text{Fe}_2\text{N}$  para a amostra A. Neste caso, identifica-se um comportamento superparamagnético dominante nas amostras A e B, já que as nanoesferas ou nanocilindros apresentam tamanhos menores a 22 nm (monodomínio) em **E1**, **E2** e **E3**.

Vale lembrar que os métodos de síntese e preparo das amostras A e B foram iguais mas em dias distintos. Isto justifica o porquê de termos encontrado resultados semelhantes na tabela 9 para estas duas amostras.

Através do modelo clássico de Langevin (**E4**), outros valores de diâmetro médio para amostra A e B foram determinados. Este resultado mostrou-se dentro do limite de tamanho das partículas sugerido pelo sistema superparamagnético conforme o modelo prevê. A função de Langevin baseia-se apenas em pequenas partículas formadas por agregados de átomos. Assim, a estimativa **E4** também enfatiza o predomínio da resposta superparamagnética no sistema de partículas que constitui as amostras A e B.

Globalmente, as Figs. 3.9, 3.10, 3.11 e 3.12 referentes às amostras A e B indicam um comportamento superparamagnético para as nanopartículas menores. No entanto, as observações de ciclos de histerese acima das temperaturas de bloqueio também sugerem a existência de uma resposta ferromagnética associada às partículas maiores, cuja configuração de momentos magnéticos favorece a formação de multidomínios. Apenas abaixo da temperatura de bloqueio é esperada a abertura de laços de histerese para partículas superparamagnéticas.

A maioria dos sistemas de nanopartículas superparamagnéticas com distribuição de tamanho polidisperso apresentam um comportamento não-ideal (pequenos laços de histerese) acima da temperatura de bloqueio. A resposta ferromagnética se origina de aglomerados de nanopartículas ou na presença de suficientemente grandes partículas para se organizarem em multidomínios. Assim, torna-se razoável a observação de um sinal ferromagnético sobrepondo-se ao superparamagnetismo das nanopartículas isoladas de domínio único. Portanto, as análises TEM das amostras A e B claramente corroboram essa

conclusão, uma vez que o comportamento ferromagnético pode ser decorrente de poucas partículas em forma de placas de  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ , cujos tamanhos estão bem acima da dimensão crítica necessária para estabilizar monodomínios magnéticos. As evidências experimentais observadas por TEM e DLS, em conjunto com a ausência de ferromagnetismo em nitretos de ferro com maior teor de nitrogênio ( $\text{Fe}_2\text{N}$  e  $\text{Fe}_{2+x}\text{N}$ ) [68], apontam para uma resposta superparamagnética de algumas nanopartículas (predominantemente de  $\text{Fe}_4\text{N}$ ) sobreposta ao comportamento ferromagnético das partículas maiores organizadas em multidomínios (predominantemente  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ ).

Segundo as análises TEM, as amostras A e B compostas de  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  e  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  com diferentes conteúdos de  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  são as únicas que podem mostrar resposta ferromagnética à temperatura ambiente [68]. Neste caso, os ciclos de histereses devem exibir coercividade em todos os intervalos de temperatura, tais como mostram as Figs. 3.9 e 3.10.

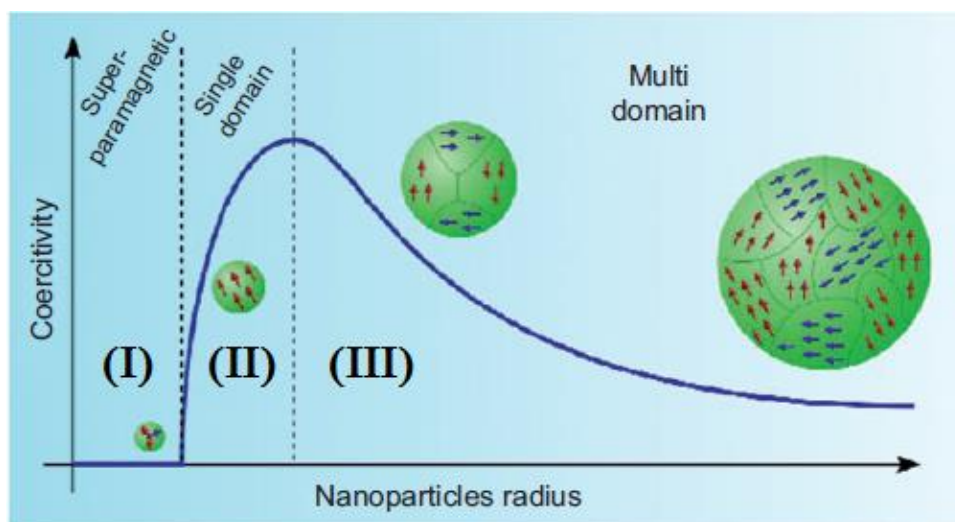


FIGURA 3.15- Esquema ilustrativo da relação entre coercividade e o raio de nanopartículas segundo a referência [74]. Quando o tamanho da partícula é reduzido, a coercividade aumenta para um máximo, e, em seguida, diminui para zero como mostrado.

No desenho esquemático da Fig. 3.15 existe uma relação entre o tamanho das nanopartículas e o valor do campo coercivo [74]. Este estudo pode ser comparado ao sistema de partículas das amostras A e B, cujos comportamentos

ferromagnéticos e superparamagnéticos são evidenciados juntamente. Através disso e das análises precedentes, acredita-se que tais partículas pertençam a região II do gráfico fornecido por Mody e colaboradores [74].

Como causas mais prováveis de algumas inconsistências observadas nas determinações de tamanho médio das nanopartículas, temos:

- a quantidade de material analisada devido à reduzida taxa de produção das nanopartículas de nitreto de ferro por ablação em nitrogênio líquido;
- a formação de partículas multifásicas com diversidade de tamanhos, algumas delas ferromagnéticas e outras superparamagnéticas à temperatura ambiente;
- a baixa confiabilidade da determinação de distribuição de tamanho das partículas por medidas DLS e medidas de absorbância em soluções de muito baixa concentração molar,
- a dificuldade de comparação de volumes de nanopartículas determinados usando técnicas caracterização ora baseadas na morfologia e ora na resposta magnética,
- a necessidade de uso de diversas aproximações nessas medidas que propiciam uma propagação de erros.

Finalmente, cabe dizer que um estudo mais detalhado das amostras não sugere uma melhor perspectiva, pois as diversas técnicas de caracterização usadas apontam para a dificuldade de obtenção de boas relações de sinal/ruído. Mais promissor, parece ser o desenvolvimento de uma câmara de ablação com design que permita otimizar a taxa de produção de nanopartículas para obter soluções mais concentradas. A técnica de ablação laser em nitrogênio líquido, no entanto, mostrou-se eficiente para a obtenção de nitretos de ferro mesmo em fases com estrutura cristalina bastante complexa como o  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ .

## 4 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A seguir citamos nossas principais conclusões:

- ♦ É possível produzir nanopartículas de nitretos de ferro por LASiS.
- ♦ A técnica LASiS favorece a síntese de nanopartículas de fases metaestáveis e raras como a estrutura  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>.
- ♦ Identificamos por SAED nanopartículas de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N+ $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N na amostra A,  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N+ $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> na amostra B,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N na amostra C e  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> na amostra D. Os padrões de difração não indicam a presença de óxidos de ferro nas amostras.
- ♦ As análises por DLS mostram duas principais distribuições de tamanho em torno de 60 nm e 150 nm para a amostra A e 85 nm e 820 nm para a amostra B.
- ♦ Os espectros de XPS sugerem a formação dos nitretos de ferro Fe<sub>2-3</sub>N, Fe<sub>4</sub>N e Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> e nos possibilitaram estimar a estequiometria média de FeN<sub>0.54</sub> para a amostra A.
- ♦ Foram produzidas nanopartículas nas formas de esferas, placas e elipsoides.
- ♦ As nanopartículas apresentam comportamento superparamagnético e uma coercividade decrescente com o aumento da temperatura.
- ♦ O diâmetro médio da amostra A obtido a partir de  $T_B$  corresponde a um valor maior que o valor médio das distribuições obtidas por DLS e TEM indicando que as partículas magnéticas (Fe<sub>4</sub>N) são aquelas de maior tamanho médio. Igualmente, no caso da amostra B o diâmetro médio obtido a partir de  $T_B$  corresponde as partículas magnéticas maiores associadas à fase Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>.
- ♦ Estimamos uma magnetização de saturação média por absorção UV-Vis para as nanopartículas de nitreto de ferro de  $M_n \sim 510$  emu/g, cerca de 2,3 vezes superior a magnetização de saturação do ferro maciço.
- ♦ Através da magnetização de saturação calculada por absorção UV-Vis e dos dados da caracterização magnética, quatro estimativas foram feitas para determinar o diâmetro médio das partículas das amostras A e B. Todas as estimativas sugeriram um comportamento superparamagnético predominante em razão dos valores de diâmetros < 22 nm obtidos para estas partículas.

Em resumo, os nossos resultados experimentais mostram que a ablação por laser pulsado de alvo de ferro imerso em nitrogênio líquido fornece uma nova e promissora rota para a síntese de nanopartículas de nitreto de ferro com alta magnetização. Ambos os nitretos de ferro, amorfo e cristalino, podem ser obtidos. Os compostos de nitreto de ferro de alta magnetização formados juntamente com a estabilidade das soluções magnéticas são bastante promissores para aplicações em ciências multidisciplinares como a química, mecânica dos fluidos e magnetismo.

Fluidos de óxido de ferro em meio hidrofóbico são comumente utilizados industrialmente para vedantes de eixos rotativos. No entanto, não possuem uma magnetização e propriedades magnéticas estáveis suficiente para este propósito. Uma das principais dificuldades encontradas é que a magnetização destas nanopartículas de óxido de ferro tendem a deteriorar com o tempo, devido à falta de estabilidade frente à oxidação no meio ambiente. Nossas NPs mostram-se estáveis por meses mesmo quando armazenadas em água. Outros estudos poderão ser feitos utilizando maior potência do laser e diferentes comprimentos de onda no processo de ablação, a fim de uniformizar a distribuição de tamanho e a fase das nanopartículas de nitreto de ferro.

## REFERÊNCIAS

- [1] BICA I. **Plasma device for magnetic nanoparticles production.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 201, (1999), 45-48.
- [2] MARTÍN J. I., NOGUÉS J., LIU K., VICENT J. L., SCHULLER I. K. **Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 256, (2003), 449–501.
- [3] HERZER G. **Magnetization process in nanocrystalline ferromagnets.** Materials" Science and Engineering A133, (1991), 1-5.
- [4] KODAMA R. H. **Magnetic nanoparticles.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 200, (1999), 359-372.
- [5] CHANDRA S., PATEL M. D., LANG. H., BAHADUR D. **Dendrimer-functionalized magnetic nanoparticles: A new electrode material for electrochemical energy storage devices.** Journal of Power Sources 280, (2015), 217-226.
- [6] ITO A., SHINKAI M., HINDA H., KOBAYASHI T. **Medical Application of Functionalized Magnetic Nanoparticles.** Journal of Bioscience and Bioengineering 100, (2005), 1–11.
- [7] KLIAVA J., BERGER R. **Size and shape distribution of magnetic nanoparticles in disordered systems: computer simulations of superparamagnetic resonance spectra.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 205, (1999), 328-342.
- [8] SELLMYER D., SKOMISKI R., **Advanced Magnetic Nanostructures.** Springer Science + Business Media (2006), 183-188.
- [9] PAPAETHYMIU C. G. **Nanoparticle magnetism.** Nano Today 4, (2009), 438-447.
- [10] MAJETICH S. A., SCOTT J. H., KIRKPATRICK E. M., CROWDARY K., GALLAGHER K., MCHENRY M. E. **Magnetic Nanoparticles and magnetocrystalline anisotropy.** Nanostructured Materials 9, (1997), 291-300.
- [11] HERZER G., VAZQUEZ M., KNOBEL M., ZHUKOV A., REININGER T., DAVIES H. A., GROSSINGER R., SANCHEZ J. L. **Round table discussion:**

**Present and future applications of nanocrystalline magnetic materials.**

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 294, (2005), 252–266;

[12] GUIMARÃES A. P., **Magnetismo e Ressonância Magnética em sólidos.** Editora Edusp 1ª ed., (2009).

[13] BEDANTA S., KLEEMANN W. **Topical review: Superparamagnetism.** J. Phys. D: Appl. Phys. 42, (2009), 1-29.

[14] JUN Y., SEO J., CHEON J. **Nanoscaling Laws of Magnetic Nanoparticles and Their Applicabilities in Biomedical Sciences.** Accounts of Chemical Research 41, (2008), 179-189.

[15] PANKHURST Q. A., CONNOLLY J., JONES S. K., DOBSON J. **Topical review: Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine.** Phys. D: Appl. Phys. 36, (2003), 167-181.

[16] HANSEN M. F., MORUP S. **Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 203, (1999), 214–216.

[17] BUSCHOW K. H. J., BOER F. R. **Physics of magnetism and magnetic materials.** Kluwer Academic Publishers, (2004), 23-26.

[18] GHORBANI H. R., SAFEKORDI A. A., ATTAR H., SORKHABADI S. M. R. **Biological and Non-biological Methods for Silver Nanoparticles Synthesis.** Chem. Biochem. Eng. Q. 25, (2011), 317–326.

[19] RESANO-GARCIA A., BATTIE Y. KOCH A. EM NACIRI A. CHAOUI N., **Influence of the laser light absorption by the colloid on the properties of silver nanoparticles produced by laser ablation in stirred and stationary liquid.** J. Appl. Phys. 117, (2015), 113103-1 113103-7.

[20] AMENDOLA V., MENEGHETTI M. **What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?** Phys. Chem. Chem. Phys. 15, (2003), 3027-3046.

[21] BORSA D. M.; **Nitride-based insulating and magnetic thin films and multilayers.** Thesis, University of Groningen, (2004), 15-136.

[22] MARCHIE E. H., CHECHENIN N. G., BOERMA, **Low- Temperature Extension of the Lehrer Diagram and the Iron-Nitrogen Phase Diagram.** Metallurgical and Materials Transactions A 33, (2002), 2593.

- [23] ZHOU W., LIU L., WU P. **Effect of biaxial strain on the magnetism of  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ : Density-functional investigations** Physics Letters A. 378, (2014), 909-914
- [24] MA X.G., JIANG J.J., LIANG P., WANG J., MA Q., ZHANG, Q.K. **Structural stability and magnetism of  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  and  $\text{CoFe}_3\text{N}$  compounds.** Journal of Alloys and Compounds 480, (2009), 475–480.
- [25] CHEN Y.; **Pressure dependence of electronic structure and magnetic properties in  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ .** Solid State Communications 151, (2011) 1903–1906.
- [26] ITO K., LEE G. H., HARADA K., SUZUNO M., SUEMASU T., TAKEDA Y., SAITOH Y., YE M., KIMURA A., AKINAGA H. **Spin and orbital magnetic moments of molecular beam epitaxy  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  films on  $\text{LaAlO}_3$  (001) and  $\text{MgO}$  (001) substrates by x-ray magnetic circular dichroism.** Applied Physics Letters 98, (2011), 102507.
- [27] JACK K. H.; **The synthesis and characterization of bulk  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ .** Journal of Alloys and Compounds 222, (1995), 160-166.
- [28] ABDELLATEEF M.A., HEIDEN C., LEMKE H., EL-HOSSARY F.M., BAERNER K.; **Magnetic properties and structure of the  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  films** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 256, (2003), 214–220.
- [29] WU Y.; **Effects of lattice mismatch strain on  $\text{Fe}_8\text{N}$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  phase transformation and aging process.** Thesis, University of Minnesota, (2010), 5-68.
- [30] SHI Y.J., DU Y.L., CHEN G.; **First- principles study on electronic structure and elastic properties of  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ .** Physica B. 407, (2012), 3423–3426.
- [31] BHATTACHARYYA S.; **Iron nitride family at reduced dimensions: a review of their synthesis protocols and structural and magnetic properties.** The Journal of Physical Chemistry C. 119, (2014), 1601-1622.
- [32] COSTA-KRAMER J. L.; **Structure and magnetism of single-phase epitaxial  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ .** Physical Review B. 69, (2004), 144402.
- [33] MI W.B., FENG X.P., DUAN X.F., YANG H., LI Y., BAI H.L. **Microstructure, magnetic and electronic transport properties of polycrystalline  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  films.** Thin Solid Films 520, (2012), 7035–7040.



- [34] ZENG H., DU X. W., SINGH S. C., KULINICH S. A., YANG S., HE J. CAI W. **Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: A Review.** Adv. Funct. Mater. 22, (2012), 1333–1353.
- [35] YANG G. W. **Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals.** Prog. Mater. Sci. 52, (2007), 648–698.
- [36] WAGENER P., IBRAHIMKUTTY S., MENZEL A., PLECH A., BARCIKOWSKI S. **Dynamics of silver nanoparticle formation and agglomeration inside the cavitation bubble after pulsed laser ablation in liquid.** Phys. Chem. Chem. Phys. 15, (2013), 3068-3074.
- [37] AMENDOLA D. V., MENEGETTI M. **Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles.** Phys. Chem. Chem. Phys. 11, (2009), 3805-3821.
- [38] AMENDOLA D. V. **Synthesis of gold and silver nanoparticles for photonic applications.** Ph.D. Thesis, Dipartimento di Scienze Chimiche, Universita' Degli Studi di Padova, 2008.
- [39] NICHOLS W. T., SASAKI T., KOSHIZAKI N. **Laser ablation of a platinum target in water. I. Ablation mechanisms.** J. Appl. Phys. 100, (2006), 114911.
- [40] YAN Z., CHRISEY D. B. **Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanostructure generation.** Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 13, (2012), 204-223,.
- [41] QUANTUM DESIGN **Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option User's Manual.** Part Number 1096-100, B0, 2011.
- [42] REITZ J. R., MILFORD F. J., CHRISTY R. W. **Fundamentos da Teoria Eletromagnética.** 3ª ed. Rio de Janeiro, Editora Campus, (1982), 185-194.
- [43] CULLLITY B. D., GRAHAM C. D. **Introduction to Magnetic Materials.** 2ª Ed. IEEE Press Editorial Board Lajos Hanzo, Editor in Chief, (2009), 67-70.
- [44] <http://education.qdusa.com/experiment4.html>. Acesso em 13/10/2015.
- [45] HOCELLA M. F. Jr., BROWN G. E. Jr. **Aspects of silicate surface and bulk structure analysis using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).** Geochimica et Cosmochimica Acta Vol. 52, (1988), 1641-1648.
- [46] BLUHM H. **X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for *in situ* characterization of thin film growth.** Edited by Gertjan Koster and Guus Rijnders. Woodhead Publishing Limited USA, 75-88, 2011.

- [47] QUANTUM DESIGN. **Connecting students with materials research.** Disponível em: [https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray\\_photoelectron\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy). Acesso em 09/09/2015.
- [48] MOULDER J. F., STICKLE W. F., SOBOL P. E., BOMBEN K. D. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.** Physical Electronics, (1995), 9-11.
- [49] OWEN T. **Fundamentals of UV-visible spectroscopy.** Copyright Hewlett-Packard Company, (1996), 12-70.
- [50] BERNE B. J., PECORA R. **Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology and Physics.** Dover Publications, (2000), 6-26.
- [51] [http://www.lsinstruments.ch/technology/dynamic\\_light\\_scattering\\_dls/](http://www.lsinstruments.ch/technology/dynamic_light_scattering_dls/). Acesso em 17/08/2015.
- [52] XU C., CAI X., ZHANG J., LIU L. **Fast nanoparticle sizing by image dynamic light scattering.** Particuology 19, (2014), 1-4.
- [53] GOLDBURG W. I., **Dynamic light scattering.** Am. J. Phys. 67, (1999), 1152-1160.
- [54] YACAMÁN M. J., SANTIAGO U., ROSALES S. M. **Advanced Transmission Electron Microscopy: Applications to Nanomaterials.** Springer International Publishing Switzerland 1, (2015), 1-5,.
- [55] FEI COMPANY. **EM Booklet: An Introduction to electron microscopy.** 1, (2010), 1-40.
- [56] REIMER L. **Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis.** Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1, (1984), 5-420.
- [57] SASAKI K., MANDAL R., BIEDA M. **The transmission Electron Microscope.** Puished by InTech, Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia. 1, (2012) 1-68.
- [58] FULTZ B., HOWE J. **Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials.** Springer Verlag Berlin Heidelberg 1, (2008), 89-97.
- [59] NIE S., EMORY S. R., **Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering.** Science 275, (1997), 1102-1106.

- [60] YAN M. F., WU Y. Q., LIU R. L. **Plasticity and ab initio characterizations on Fe<sub>4</sub>N produced on the surface of nanocrystallized 18 Ni-maraging steel plasma nitride at lower temperature.** Applied Surface Science 255, (2009), 8902–8906.
- [61] ZHENG J., YANG R., CHEN W., XIE L. LI X. CHEN C. **Iron nitride thin films deposited by chloride assisted plasma enhanced chemical vapor deposition: facile stoichiometry control and mechanism study.** J. Phys. D: Appl. Phys. 38, (2009), 1-9.
- [62] WANG X., ZHENG W. T., TIAN H. W., YU S. S., XU W., MENG S. H., HE X. D., HAN J. C., SUN C. D., TAY B. K. **Growth, structural, and magnetic properties of iron nitride thin films deposited by dc magnetron sputtering.** Appl. Surf. Sci. 220, (2003), 30.
- [63] LIN T. C., SESHADRI G., KELBER J. A. **A consistent method for quantitative XPS peak analysis of thin oxide films on clean polycrystalline iron surfaces.** Appl. Surf. Sci. 119, (1997), 83.
- [64] ATIQ S., KO H. S., SIDDIQI S. A., SHIN S. C. **Preparation and the influence of Co, Pt and Cr additions on the saturation magnetization of  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> thin films.** Journal of Alloys and Compounds 479, (2009), 755-758.
- [65] WEDENMEYER M., HANSEN T. C., NIEWA R. **Formation and decomposition of metastable  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> from in situ powder neutron diffraction and thermal analysis.** Z. Anorg. Allg. Chem. 639, (2013), 2851-2859.
- [66] LI D., CHOI C. J., KIM B. K., ZHANG Z. D. **Characterization of Fe/N nanoparticles synthesized by the chemical vapor condensation process.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 277, (2004), 64-70.
- [67] NISHIMAKI K., OHMAE S., YAMAMOTO T. A., KATSURA M. **Formation of iron-nitrides by the reaction of iron nanoparticles with a stream of ammonia.** Nanostruct. Mater. 12, (1999), 527.
- [68] NAGANUMA H., ENDO Y., NAKATANIA R., KAWAMURA Y., YAMAMOTO M. **Magnetic properties of weak itinerant ferromagnetic  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N film.** Sci. Technol. Adv. Mater. 5, (2004), 83.
- [69] CULLITY B. D., GRAHAM C. D. **Introduction to Magnetic Materials 2<sup>a</sup> Ed.,** (2009), 360.

- [70] VIOTA J. L., RASA M., SACANNA S., PHILIPSE A. P. **Stability of mixtures of charged silica, silica-alumina and magnetite colloids.** Journal Colloid Interface Sci. 290, (2005), 419.
- [71] HUANG W., WANG X. **Preparation and properties of  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N based magnetic fluid.** Nanoscale Res. Lett. 3, (2008), 260.
- [72] STONER E. C., WOHLFARTH E. P. **A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys.** Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences 240, (1948), 599-642.
- [73] HANSEN M. F., MORUP S., **Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 203, (1999), 214-216.
- [74] MODY V. V., SINGH A., WESLEY B. **Basics of magnetic nanoparticles for their application in the field of magnetic fluid hyperthermia.** Eur. J. Nanomed. 5, (2013), 11-21.

**APÊNDICE: MANUSCRITO SUBMETIDO AO JOURNAL OF MAGNETISM  
AND MAGNETIC MATERIALS (2015)**

**Synthesis of Iron Nitride Nanoparticles with High Magnetization by Pulsed  
Laser Ablation in Liquid Nitrogen**

Greici Gubert<sup>1</sup>, Arandi G. Bezerra Jr<sup>2</sup>, Wido H. Schreiner<sup>1</sup>, Dante H. Mosca<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Nanoestruturas para Sensores, Universidade Federal do Paraná,  
81531-980 Curitiba, Paraná, Brazil

<sup>2</sup>Departamento Acadêmico de Física, Universidade Tecnológica Federal do  
Paraná, 80230-010 Curitiba, Paraná, Brazil

<sup>3</sup>Corresponding author: Departamento de Física - UFPR, 81531-980 Curitiba,  
Paraná, Brazil. Telephone: 55 41 33613405, Fax number: 33613418. E-mail  
address: [mosca@fisica.ufpr.br](mailto:mosca@fisica.ufpr.br)

**ABSTRACT:**

Laser ablation of an iron target immersed in liquid nitrogen was carried out using a Nd: YAG laser at 1064 nm. Synthesized particles were collected and were characterized by transmission electron microscopy, dynamic light scattering, X-ray photoelectron spectroscopy, and vibrating sample magnetometry. The synthesized particles had an average atomic ratio of  $N/Fe = 0.54$ . Selected area electron diffraction analyses reveal the formation of crystalline and amorphous nano-spheroids of  $Fe_4N$  with average diameters around 60 nm and 150 nm; in addition laser ablation led to the production of lenticular nanostructures of amorphous  $Fe_2N$  and flat platelets of crystalline  $Fe_{16}N_2$  with nanometer thickness and micrometric length sizes. Our results indicate the usefulness of laser ablation in liquid nitrogen for synthesizing iron nitride nanoparticles with saturation magnetization as high as 510 emu/g at room temperature.

**KEYWORDS:** iron nitrides, nanoparticles, magnetism, laser ablation